

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

VYUŽITÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROMETRIE V RÁMCI HASIČSKÉHO
ZÁCHRANNÉHO SBORU

DIPLOMOVÁ PRÁCE

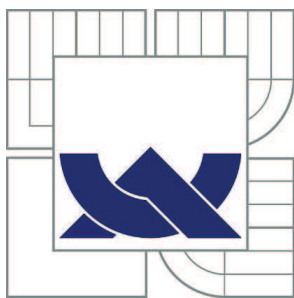
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. STANISLAV RACEK

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

VYUŽITÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROMETRIE V RÁMCI HASIČSKÉHO ZÁCHRANNÉHO SBORU

APPLICATION OF INFRARED SPECTROMETRY IN THE ACTIVITIES OF FIRE RESCUE
BRIGADE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. STANISLAV RACEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JOSEF ČÁSLAVSKÝ, CSc.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

| | | |
|------------------------|---|----------------------------------|
| Číslo diplomové práce: | FCH-DIP0662/2011 | Akademický rok: 2011/2012 |
| Ústav: | Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí | |
| Student(ka): | Bc. Stanislav Racek | |
| Studijní program: | Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805) | |
| Studijní obor: | Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002) | |
| Vedoucí práce | doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc. | |
| Konzultanti: | mjr. Mgr. Pavel Kukleta | |

Název diplomové práce:

Využití infračervené spektrometrie v rámci Hasičského záchranného sboru

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše zaměřené na možnosti využití infračervené spektrometrie pro identifikaci neznámých sloučenin
2. Realizace experimentální části využívající infračervenou spektrometrii pro potřeby Hasičského záchranného sboru při řešení reálných problémů

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Stanislav Racek
Student(ka)

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na využití infračervené spektrometrie u Hasičského záchranného sboru ČR. K této práci byl využit nový mobilní spektrometr True Defender FT firmy Ahura, zapůjčený z Institutu ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč.

Cílem práce bylo seznámit se s tímto přístrojem a s jeho možnostmi při identifikaci neznámých látek. Experimentální část byla zaměřena na ověření možností tohoto přístroje pomocí sady modelových vzorků, která vychází z reálných situací řešených příslušníky Hasičského záchranného sboru. V závěru práce jsou porovnány možnosti využití mobilního infračerveného spektrometru True Defender FT a dalšího mobilního přístroje z výzbroje HZS - Ramanova spektrometru First Defender.

ABSTRACT

This diploma work is aimed at the use of infrared spectrometry by Fire Brigade Units of the Czech Republic. A new portable instrument True Defender FT produced by Ahura was used for this purpose. It was lent by the Institute of Citizens' Protection in Lázně Bohdaneč.

The goal of this work was to get acquainted with this instrument and to evaluate its ability to identify unknown substances. Experimental part was aimed at the testing of this spectrometer with the help of model sample set, containing samples from real situations solved by members of Fire Brigade Units of the Czech Republic.

Possibilities of mobile infrared spectrometer True Defender FT and mobile Raman spectrometer First Defender are finally compared.

KLÍČOVÁ SLOVA

Infračervená spektrometrie, mobilní analyzátory, spektrometr True Defender Ahura, chemické látky, databáze spekter, Hasičský záchranný sbor.

KEYWORDS

Infrared spectrometry, mobile analysers, spectrometer True Defender FT, chemical substances, database of spectra, Fire Brigade Units.

RACEK, STANISLAV. *Využití infračervené spektrometrie v rámci Hasičského záchranného sboru ČR*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 70 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Velké poděkování doc. Ing. Josefu Čáslavskému CSc., za odborné vedení při zpracování této práce. Rovněž děkuji Mgr. Pavlu Kukletovi za odborné konzultace, dále Ing. Petru Příkaskému, Ing. Pavlu Lukešovi, Ing. Janě Krykorkové, CSc., a dále Institutu ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč za zapůjčení přístroje a poskytnutí podkladů k dané problematice.

OBSAH

| | |
|---|----|
| OBSAH..... | 5 |
| 1 ÚVOD | 7 |
| 2 TEORETICKÁ ČÁST..... | 8 |
| 2.1 Infračervená spektrometrie..... | 8 |
| 2.1.1 Vztahy mezi infračerveným spektrem a strukturou látky a technika měření ... | 11 |
| 2.1.2 Výběr techniky a příprava vzorků | 13 |
| 2.2 Mobilní analyzátory | 14 |
| 2.2.1 Obecné informace | 14 |
| 2.2.2 Univerzální analyzátory | 15 |
| 2.2.3 Selektivní analyzátory | 17 |
| 2.2.4 Multikomponentní analyzátory | 22 |
| 2.3 Přenosný spektrometr TrueDefender FT..... | 33 |
| 2.3.2. Postup měření – skenování | 37 |
| 2.3.3. Interpretace naskenovaných výsledků | 37 |
| 2.3.4. Detailní zobrazení naskenovaného výsledku..... | 38 |
| 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 39 |
| 3.1 Příprava vzorků | 38 |
| 3.2 Metodika snímání infračervených spekter vzorků přístrojem True Defende..... | 39 |
| 3.3 Metodika snímání ramanových spekter vzorků přístrojem First Defender..... | 39 |
| 3.4 Příprava směsných vzorků pro spektrometry | 40 |
| 4 VÝSLEDKY A DISKUZE | 41 |
| 4.1 Identifikace neznámých látek | 40 |
| 4.2 Vyhodnocení identifikace neznámých látek..... | 43 |
| 4.3 Porovnání úspěšnosti identifikace vzorků a jejich vyhodnocení | 43 |
| 4.4 Porovnání úspěšnosti id. látek Ramanovým a infračerveným spektrometrem | 45 |
| 4.4.1. Vyhodnocení kombinovaného využití mobilního Ramanova | |
| spektrometru a infračerveného spektrometru k identifikaci čistých látek..... | 48 |
| 4.5 Způsob uspořádání pokusů při identifikaci směsí látek připravených ve vialce..... | 49 |
| 4.6 Vyhodnocení identifikace směsi organických látek | 49 |
| 4.6.1 Směs benzín-nafta (organické kapaliny) | 50 |
| 4.6.2. Směs dvou nepolárních kapalin hexan-dichlorethan | 51 |
| 4.6.3. Směs etanol-kyselina pikrová (trinitrofenol)..... | 51 |
| 4.6.4. Směs polární-nepolární organická kapalina | 52 |
| 4.6.5. Směs cukr-mouka (pevná organická látka) | 53 |
| 4.6.6. Směs uhličitan sodný a síran sodný (pevná anorganická látka) | 53 |
| 4.6.7. Směs pevná organická-anorganická látka..... | 54 |
| 4.6.8. Směs organická polární kapalina – ředěná vodou | 55 |
| 4.6.9. Směs organická kyselina – ředěná vodou..... | 56 |
| 4.7 Porovnání úspěšnosti ident. směsí Ramanovým a infračerveným spektrometrem .. | 57 |
| 4.8 Vyhodnocení kombinovaného využití mobilního Ramanova | |
| a infračerveného spektrometru k identifikaci připravených směsí látek | 57 |
| 4.7 Možnost dentifikace infračervených spekter knihovnou lab. přístroje | 58 |
| 5 ZÁVĚR..... | 63 |
| 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 65 |

| | |
|--|----|
| 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ | 68 |
| 8 SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ | 69 |

1 ÚVOD

Česká republika má rozvinutý chemický průmysl a zároveň je tranzitní zemí, přes kterou se dopravuje zboží a suroviny v rámci celé Evropy. Na převoz zboží a surovin se využívá silniční, železniční, letecká a vodní doprava. Díky tomuto jsou na Hasičský záchranný sbor ČR kladeny vysoké požadavky ve směru rychlého a efektivního řešení při zásahu na chemickou látku.

Při zásahu jednotek HZS ČR na likvidaci chemických látek je hlavní a prvořadou úlohou jednotek rychlé zabezpečení místa, kde se nachází neznámá látka, aby se zamezilo ohrožení lidí, zvířat a životního prostředí. Proto je nutné mít připravené jednotky HZS ČR jak po odborné stránce, tak po stránce vybavení moderní přístrojovou technikou pro identifikaci neznámých chemických látek.

V posledních letech dochází k obměně a sjednocení prostředků na detekci chemických látek. Praktické zkušenosti příslušníků HZS jednoznačně prokazují potřebu vybavení jednotek předurčených k zásahu na neznámé látky přenosnými analyzátory. Jednotky se na místě události při zásahu s chemickou látkou často setkávají s tím, že tyto neznámé látky nejsou označeny, nelze spolehlivě zjistit údaje z obalů, případně nejsou v pořádku přepravní doklady. V mnoha případech se stalo, že k přepravovaným chemickým látkám byly doklady, ale nebyly přeloženy do jazyků států, přes které byly přepravovány, a tím byla ztížená identifikace látky. V ČR platí zákon 371/2008 Sb., kterým se mění zákon č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, ale ten je v mnoha případech porušován, a to jak z neznalosti zákona, tak i úmyslně.

Přepravované chemické látky mohou být v pevném, kapalném i plynném skupenství. Z tohoto důvodu je potřeba vybavit jednotky analyzátory, které umějí rychle a spolehlivě identifikovat látky různého skupenství na místě události, přičemž jejich obsluha je jednoduchá. Velitel zásahu potřebuje co nejrychleji identifikovat nalezenou neznámou chemickou látku tak, aby mohl rychle a adekvátně rozhodnout o další činnosti zasahujících příslušníků, stanovení stupně ochrany, o revizi nebezpečné zóny a stanovení rizika, a následně i o tom, zda na místě má potřebnou techniku, vybavení, dostatek příslušníků a v neposlední řadě o případném vyžádání nasazení další speciální techniky a vyžádání Krajského operačního informačního střediska o vyslání mobilní laboratoře HZS ČR, které jsou dislokovány v Třemošné, Kamenici, Lázních Bohdaneč, Frenštátu pod Radhoštěm a v Tišnově.

Ze statistických údajů jednoznačně vyplývá vysoký podíl výjezdů jednotek HZS ČR k zásahům na NL mimo zásah na ropné produkty - například v roce 2008 to bylo 1024 zásahů, v roce 2009 – 925 zásahů a v roce 2010 - 893 zásahů.

Přenosné analyzátory u jednotek předurčených na zásah s neznámou látkou jsou důležité pro rychlou identifikaci neznámých látek na místě události. Jednotky HZS jsou v mnoha případech povolány při zásahu Policie České republiky, kdy je potřeba identifikovat nalezené látky. Tato pomoc je vyžádána například při nalezení místa, kde jsou připravovány návykové látky. Na místě zásahu se provede zajištění nalezených látek a na místo je povolána výjezdová skupina - chemická laboratoř HZS ČR.

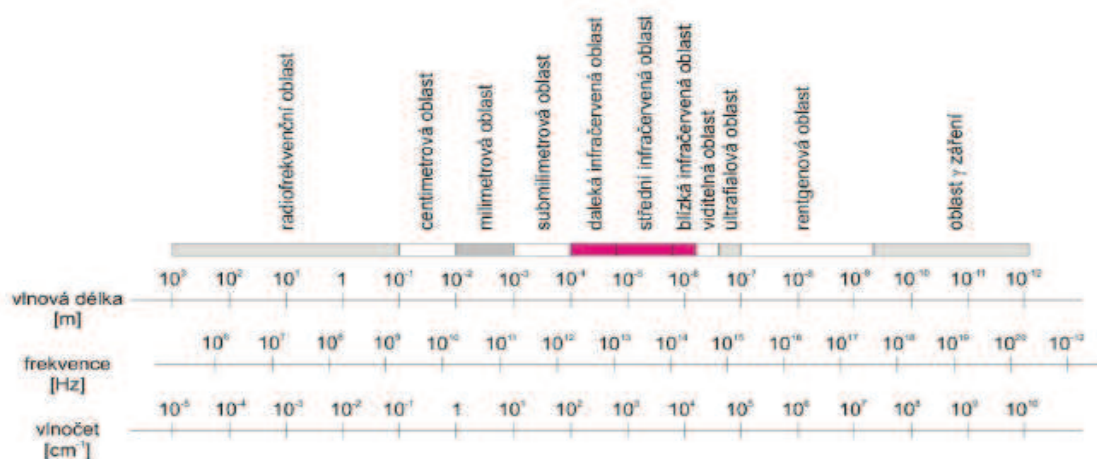
Tato diplomová práce je zaměřena na využití mobilního infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací (FT-IR). Spektrometr po svém uvedení na trh v roce 2008 získal několik ocenění, například Cygnus Inovation Award pro nejlepší produkt v oblasti HAZMAT a WMD a cenu Frost & Sullivan „Produkt roku 2008 v oblasti identifikace chemických látek“. V práci budou možnosti tohoto přístroje otestovány pomocí shodné sady vzorků jako v experimentální části magisterské práce Ing. Heleny Mičánkové zaměřené na využití mobilního Ramanova spektrometru First Defender. V závěru této práce bude provedeno porovnání výsledků

měření obou přístrojů a posouzena vhodnost použití přístroje IČ spektrometru True Defender Ahura u HZS ČR.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Infračervená spektrometrie

Jedná se o analytickou metodu, která studuje složení chemických látek a směsí na základě interakce infračerveného záření se vzorkem. Infračervené záření objevil v roce 1800 Herschel při pozorování spektra slunečního záření pomocí hranolu; v roce 1882 Abney a Festing pomocí fotografií spekter 53 sloučenin objevili absorpční pásy spojené s určitými organickými skupinami v molekule. Rozsáhlý výzkum na počátku 20 století podnikl W.W. Coblentz, který na základě proměření stovek sloučenin vyslovil hypotézu, že určité funkční skupiny absorbují charakteristické vlnové délky infračerveného záření a vytvořil tzv. atlasy infračervených spekter [1].



Obrázek 1: Spektrum elektromagnetického záření

Infračervená spektrometrie patří spolu s Ramanovou spektrometrií mezi metody moderní molekulové spektrometrie, které jsou založené na interakcích elektromagnetického záření s molekulami analyzovaných látek. Metoda je založena na absorpci energie fotonů elektromagnetického záření, které způsobuje změny vibračních a rotačních stavů molekul v závislosti na uspořádání atomů a vazeb v těchto molekulách [2]. Jedná se o absorpční spektrometrii v rozsahu vlnočtů $13000 - 20 \text{ cm}^{-1}$ nazývaných jako infračervená oblast elektromagnetického spektra. Oblast je definována v různých zdrojích literatury s menšími či většími rozdíly. Podle zdroje [3] je infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek $0.78 - 1000 \text{ mm}$, což odpovídá rozsahu vlnočtů $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$. Rozsah je rozdělen na blízkou ($13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), střední ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$), nejpoužívanější pro běžnou analýzu, a vzdálenou ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$) oblast. V infračervené spektrometrii je velmi často používanou jednotkou vlnocet, tj. počet vlnových délek obsažených v jednotce délky podle vztahu $1/\lambda$. Je třeba si uvědomit že tato jednotka je také vyjádřením energie fotonů z dané oblasti elektromagnetického záření podle vztahu $E=h \cdot f = h \cdot c/\lambda$ [eV], kde h je Planckova konstanta, f je frekvence fotonu, c je rychlost světla ve vakuu, λ je vlnová délka a E je energie částice v elektronvoltech. Foton s frekvencí $\nu = 3 \times 10^{14} \text{ Hz}$ má vlnovou délku $\lambda_0 = 1 \text{ mm}$, energii $1,24 \text{ eV}$ a vlnocet $10\,000 \text{ cm}^{-1}$. Energie fotonů infračerveného záření není dostatečná pro excitaci elektronů v molekulových orbitalech, ale postačuje ke změně vibračního

stavu (ke zvětšení amplitudy vibrace vazeb v molekule) nebo rotačního stavu molekuly (zrychlení rotace).

Molekula při změně elektronového stavu mění i své vibrační a rotační stavy, při změně vibračních stavů se mění i stavy rotační. Energetická kvanta, nutná pro vibrační a rotační přechody, odpovídají vlnovým vlnám v oblasti infračerveného záření (využívaný rozsah vlnových je 5000-500 cm^{-1}). Tyto přechody tvoří teoretický základ infračervené spektroskopie.

Jsou možné 3 typy přechodů:

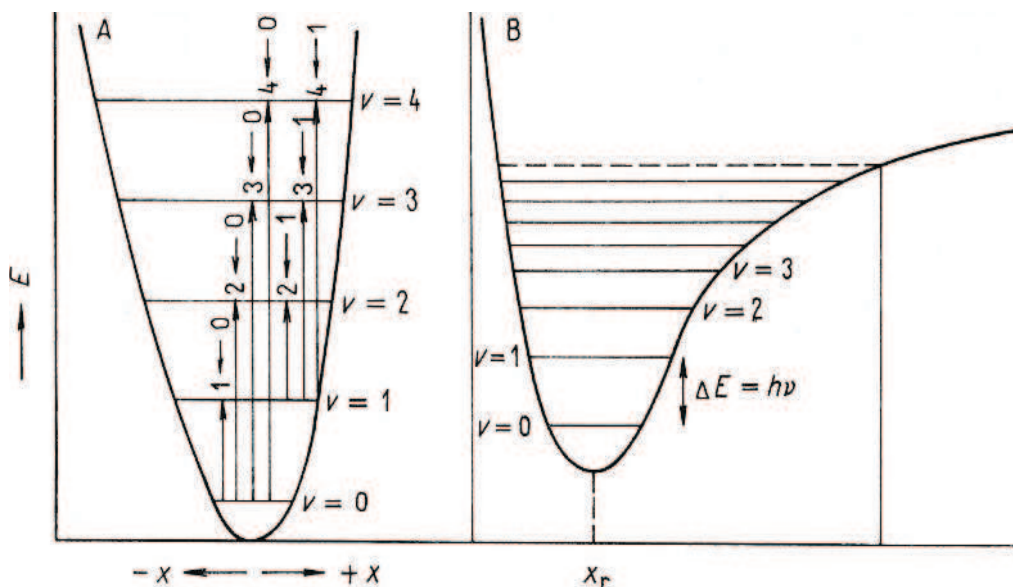
- a) čistě vibrační
- b) čistě rotační, ve vzdálené infračervené oblasti, popř. mikrovlnné oblasti spektra (0-40 cm^{-1})
- c) kombinované vibračně/rotační

Přechody a) a c) leží většinou v tzv. střední oblasti infračerveného záření 5000-200 cm^{-1} . Vibrační, nebo vibračně rotační přechod je vyvolán absorpcí příslušného kvanta infračerveného záření molekulou a ve spojitém infračerveném spektru zdroje se projeví jako absorpční pás, definovaný vlnovým absorpčního maxima, šířkou/pološířkou pásu a intenzitou absorpce, vyjádřenou absorbancí či transmitancí.

Vibraci dvouatomové molekuly popisuje kvantová mechanika modelem lineárního harmonického oscilátoru, kterým vysvětluje, že vibrační energie molekuly E_v může nabývat pouze určité diskrétní hodnoty - molekula může být jen v určitých energetických stavech definovaných vibračním kvantovým číslem v (číslo nabývá celé nezáporné hodnoty 0,1,2,3) [2].

$$E_v = h\nu(v + 1/2) \quad (1)$$

Energetická hladina $v = 0$ se nazývá základní vibrační stav. Kvantová mechanika dokázala, že platí-li harmonická aproximace, je vibrační přechod spojený s absorpcí nebo emisí energie možný pouze mezi sousedními energetickými hladinami (změna v o ± 1); tento přechod se označuje jako základní (fundamentální). Reálné molekuly se však chovají jako anharmonický oscilátor – po dosažení tzv. disociační energie dojde k roztržení vazby a naopak při zkracování vazby (tj. při přibližování jader) energie prudce narůstá.

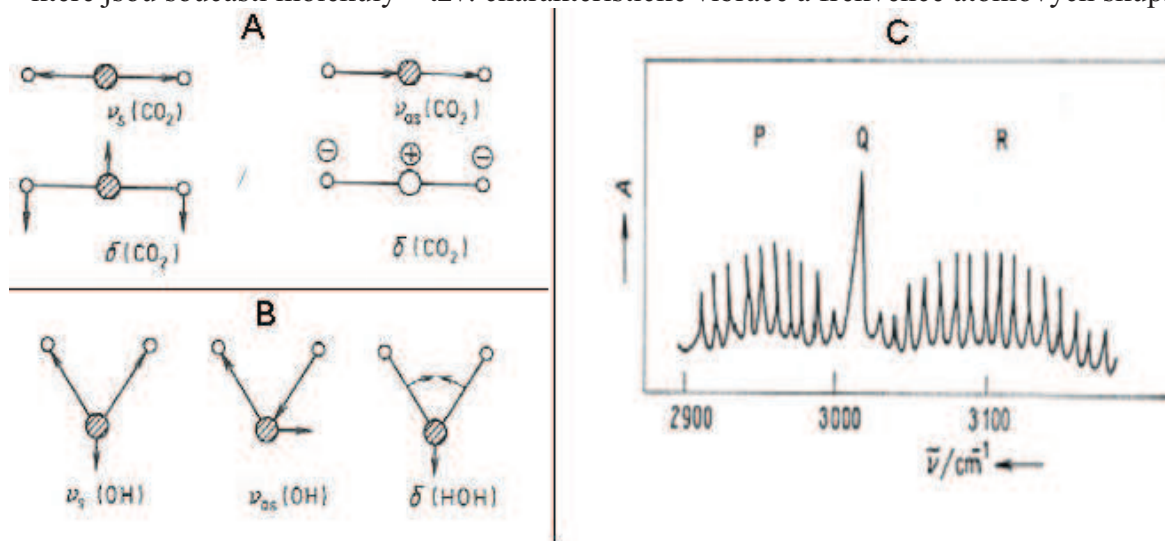


Obrázek 2: Potenciálová křivka harmonického (A) a anharmonického (B) oscilátoru

Proto nemá potenciálová křivka symetrický tvar a také rozdíly mezi jednotlivými vibračními stavy nejsou stejné. Rovněž neplatí striktně pravidlo, že přechod je možný pouze mezi dvěma sousedními energetickými hladinami, ale s menší pravděpodobností mohou probíhat i přechody energeticky náročnější přes více energetických hladin, provázené změnou kvantového čísla o více než o jedničku - tzv. vyšší harmonické (overtone) přechody. Pravděpodobnost těchto přechodů je daleko menší než u základních (fundamentálních) a odpovídající absorpční pásy jsou méně intenzivní. Ještě složitější situace nastává v případě popisu vibrace polyatomové molekuly, kterou si můžeme zjednodušit jako soustavu hmotných bodů v prostoru. Polohu každého hmotného bodu můžeme na základě představ klasické mechaniky popsat souřadnicemi vztaženými ke třem prostorovým osám x, y, z – každý volný bod má tedy 3 stupně volnosti. Systém N hmotných bodů pak bude mít $3N$ stupňů volnosti. Pohyb atomů lze pak popsat jako součet vibrací jednotlivých oscilátorů skládajících molekulu – součet normálních vibrací. Z celkového počtu $3N$ stupňů volnosti připadá na vibrační pohyby u lineární molekuly $3N-5$, u nelineární $3N-6$ stupňů volnosti. Rozlišujeme 2 základní typy vibrací viz. obr. 2 A, B:

- valenční (ν) kdy atomy vibrují podél vzájemné vazby a nemění se valenční úhly které se dále dělí na
 - symetrické ν_s – neaktivní v infračerveném spektru (aktivní v Ramanově spektru)
 - asymetrické ν_{as} – aktivní v infračerveném spektru,
- deformační (σ) při kterých se mění valenční úhly vazeb, délky vazeb se nemění, mají nižší energii a ve spektru leží při nižších frekvencích než vibrace valenční.

V závislosti na typu molekuly rozlišujeme dále vibrace, charakteristické pro skupiny atomů které jsou součástí molekuly – tzv. charakteristické vibrace a frekvence atomových skupin.



Obrázek 3: Vibrační módy molekuly oxidu uhličitého (A) a vody (B), ν_s - symetrické, ν_{as} - asymetrické valenční vibrace, σ - deformační vibrace, znaménka v kroužku vyznačují vibraci nad a pod rovinou nákresny. Jemná rotační struktura vibračního pásu plynného methanu (C)

Také pro rotační přechody molekul (volná rotace je možná hlavně u látek v plynném stavu) platí výběrové pravidlo, že jsou dovoleny jen přechody mezi sousedními energetickými hladinami, provázené změnou rotačního kvantového čísla J o ± 1 . Oproti vibračním přechodům však energetické rozdíly rotačních stavů klesají, takže je za normálních podmínek jejich obsazení

přibližně stejně pravděpodobné – tato skutečnost se v experimentálním spektru projeví řadou rotačních čar (pásů), tzv. jemnou rotační strukturou vibračního pásu (viz obr. 3 C).

V analytické praxi sledujeme především rotační přechody v kombinaci s přechody vibračními, které jsou vázány na výskyt charakteristických vazeb mezi atomy schopnými přijmout energii fotonů infračerveného záření. Sledování čistě rotačních přechodů je experimentálně značně náročné (je potřeba spektrometrů s vysokým rozlišením v mikrovlnné oblasti spektra). Proto u látek v kapalném a pevném stavu jemnou rotační strukturu na běžných přístrojích nerozlišíme a sledujeme jen spektrum obalové křivky vibračně-rotačního pásu [2].

Výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti absorbované energie, většinou vyjádřené jako % transmitance T , případně absorbance A v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření.

$$T_{\lambda} = \Phi / \Phi_0 \quad (2)$$

kde τ_{λ} transmitance (propustnost) je definována jako poměr toku záření, které prošlo soustavou Φ , k toku záření vstupujícího do soustavy Φ_0 . V praxi bývá vztah uváděn jako měření transmitance vzorku po odečtu pozadí ($\Phi_{\text{vzorek}} / \Phi_{\text{pozadí}}$). Absorbance je definována jako záporně vzatý dekadický logaritmus transmitance [2].

$$A = -\log_{10}(\tau_{\lambda}) = -\log_{10}(\Phi / \Phi_0) = \log_{10}(\Phi_0 / \Phi). \quad (3)$$

2.1.1 Vztahy mezi infračerveným spektrem a strukturou látky a technika měření

Infračervená spektrometrie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturální charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických i organických látek.

Z hlediska kvalitativní interpretace infračerveného spektra lze konstatovat, že infračervené spektrum je charakteristické pro jednotlivé látky do té míry, že není možno nalézt dvě látky se zcela shodnými spektry. Dále pak, že se jednotlivé funkční skupiny projevují podobně a tudíž lze rozbořením infračerveného spektra potvrdit nebo vyloučit přítomnost charakteristických skupin v molekule. Z infračerveného spektra lze kromě informace o charakteristických skupinách získat informace o rozložení těchto skupin v molekule. Při rozboru spektra se obvykle postupuje tak, že se nejprve přiřadí absorpční pásy charakteristickým skupinám, které jsou převážně v oblasti vyšších vlností ($4000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) a přísluší především valenčním vibracím molekuly. Poté se řeší oblast nízkých vlností - tzv. oblast otisku palce ($1200 - 200 \text{ cm}^{-1}$), v níž leží absorpční pásy, které identifikují každou molekulu jako chemické individuum (jde o deformační vibrace molekul) [2].

Tabulka 1: Rozsahy vlnočtů absorpčních pásů běžných skupin v IR spektru

| Charakteristické vibrace | 4000-1600 cm ⁻¹ |
|--|---|
| X-H(O-H, N-H, N-H ₂) | 3600 cm ⁻¹ |
| C-H | ≈3000 cm ⁻¹ |
| -CH ₃ , -CH ₂ -, -C-H | <3000 cm ⁻¹ jednoduché vazby |
| | >3000 cm ⁻¹ násobné vazby, aromáty |
| C≡C, C≡N, C=C=C | 2000-2500 cm ⁻¹ |
| C=O | 1700 cm ⁻¹ (vysoce charakteristické, velmi intenzivní) |
| C=C | 1650 cm ⁻¹ |
| C=N | 1650 cm ⁻¹ daleko intenzivnější než C=C |
| Aromáty | 1500 cm ⁻¹ |
| Skeletální vibrace | 1500-600 cm⁻¹ (otisk palce) |
| C-C, C-N, C-O | <1300 cm ⁻¹ |
| C-H (aromáty,olefiny) deform.vibr. | 900-600 cm ⁻¹ |
| C-hal., C-S, S-S, Si-S, Si-Si | <700 cm ⁻¹ |
| vibrace víceatomových aniontů (sulfáty, fosfáty, silikáty) | <2000-400 cm ⁻¹ (široké, nevýrazné pásy) |

Jak již bylo řečeno, je infračervená spektroskopie používána k identifikaci chemické struktury látek již od 30. let 20. století. Základními prvky infračerveného spektrometru jsou zdroj infračerveného záření, monochromátor, na kterém dochází k rozdělení spojitého spektra infračerveného paprsku a výběru vhodné vlnové délky, detektor infračerveného záření a vyhodnocovací zařízení. První spektrometry pracující na principu rozkladu světla (disperzní spektrometry) neumožňovaly analýzu silně absorbujících matric. Analýza pevných vzorků byla většinou omezena na práškové materiály, které byly měřeny ve formě směsi s halogenidy alkalických kovů lisované do tenkých tablet, nebo metodou kapilární vrstvy, suspenze prášku v lehkém alifatickém oleji mezi okénky z monokrystalů halogenidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Kapalně i plynné vzorky bylo možno měřit v zásadě bez omezení [3]. Díky pokroku v rychlejší zpracování dat nastupují v poslední době infračervené spektrometry konstruované na bázi interferometru místo monochromátoru, na kterém dochází pouze k rozdělení spojitého spektra infračerveného paprsku. Michelsonův interferometr pracuje na principu rozdělení paprsku záření vycházejícího ze zdroje na polopropustném zrcadle, kde dochází k průchodu jedné části paprsku na pohyblivé zrcadlo a odrazení druhé části paprsku na pevné zrcadlo. Odtud se oba paprsky odrážejí zpět na polopropustné zrcadlo a vzorek je ozařován modulovaným polychromatickým zářením. Interferencí paprsků vzniká interferogram, který obsahuje informaci o IR absorpčním spektru. Digitalizací interferogramu a matematickou metodou - Fourierovou transformací se získá klasické infračervené spektrum (odtud název FTIR spektrometr). FTIR spektrometry vykazují celou řadu výhod. Interferometr má oproti monochromátoru větší propustnost toku záření, protože nemá omezující vstupní a výstupní štěrbinu, dále umožňuje velmi přesné nastavení vlnočtů - pro kontrolu pohybu zrcadla se používá laser. Protože je vzorek je umístěn za interferometrem je omezen vliv emise ze vzorku (emisní záření není modulováno). Přístroje s interferometrem jsou mechanicky jednodušší. Při měření dopadá na detektor vždy celé polychromatické záření. Uspořádání FTIR spektrometru proto umožňuje provádět i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, tj. měření silně absorbujících vzorků nebo měření s nastavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků v odraženém světle - reflektanční infračervená spektroskopie. Rozvoj FTIR spektrometrie umožnil i rozvoj infračervené mikroskopie [3, 4, 5, 6, 7].

2.1.2 Výběr techniky a příprava vzorků

Infračervená spektra můžeme měřit pro látky ve všech skupenstvích (plynném, kapalném i pevném), pro individuální sloučeniny i pro směsi. Jednou z podmínek pro získání kvalitního spektra je vhodná úprava vzorku a volba techniky měření.

Pro kapalně vzorky je pro kvalitativní stanovení vhodné měření vzorku v rozpouštědle v kyvetě o určité tloušťce mající okénka z materiálu propouštějícího IČ záření, nejčastěji z KBr nebo NaCl. Pokud je kapalně vzorek nerozpustný v běžně používaných rozpouštědlech (CHCl_3 , CCl_4 , CS_2), může být ve velmi malém množství měřen transmittančně ve formě kapilární vrstvy mezi dvěma KBr (NaCl) okénky. Další možností je nanesení kapky vzorku na tabletu KBr. V současnosti je však stále více rozšiřovanější technika zeslabeného úplného odrazu (ATR).

Pevné vzorky, které jsou rozpustné v běžně používaných rozpouštědlech (CHCl_3 , CCl_4) je možné měřit ve formě roztoku v běžných kyvetách určených pro kapalně vzorky. Jinou technikou je příprava tenkého filmu vzorku jeho rozpouštěním v určitém rozpouštědle, který vznikne odpařením rozpouštědla na vhodném okénku přes které můžeme změřit infračervené spektrum vzorku. Podle některých autorů lze tuto techniku použít i pro měření látek rozpustných ve vodě. Jako okénko používají např. ZnSe, Si nebo AgCl. Pro kvantitativní analýzu může být při této technice použit vnitřní standard (např. KSCN). Vnitřní standard musí být homogenně rozptýlen ve vzorku a nesmí reagovat s analyzovaným vzorkem. Často používanou technikou je homogenizace vzorku v malém vibračním mlýnku s KBr nebo rozetřením s KBr v achátové misce. Takto získaný homogenní prášek je potom slisován do tenké tablety, která je analyzována na infračerveném spektrometru.

Další variantou je tzv. nujolová technika, při které je pevný vzorek homogenizován s malým množstvím parafinového oleje a výsledná suspenze je potom měřena mezi dvěma KBr nebo NaCl okénky ve formě tenké vrstvy. Protože parafinový olej silně absorbuje v oblasti valenčních a deformačních vibrací C-H vazeb, je měření v Nujolu doplňováno měřením v oleji Fluorolube, který je polymerem $-(\text{CF}_2-\text{CFCl})-$. Nevýhodou této techniky je obtížné dosažení stejnoměrné tloušťky vrstvy a technika tudíž není vhodná pro kvantitativní analýzu pokud není možno použít vhodný vnitřní standard.

Dnes stále více rozšířenou možností je použití reflektančních technik. Průhledné tenké filmy, povrchové laky, folie na lesklém kovovém podkladu a rovné tenké výbrusy a leštěné vzorky lze měřit zrcadlovou odrazností, známou pod názvem zrcadlová (spekulární) reflektance. Oproti tomu pro vzorky s nerovným a nepravidelným povrchem nebo práškové látky je výhodné použití difúzní reflektance, která je známa jako diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). Oproti spekulární reflektanci je měřena difúzně rozptýlená složka záření. Jestliže je analyzovaná látka nerozpustná v běžně používaných rozpouštědlech a není z ní možno připravit tenkou folii nebo práškový vzorek, je k dispozici zajímavá DRIFT technika, která spočívá v adjustaci vzorku na papírový kotouček obsahující na povrchu práškový karbid křemíku. Vzorek je jednoduše „nabroušen“ na brusnou vrstvu a výsledná vrstva je měřena pomocí DRIFT techniky. Infračervené spektrum SiC je možno digitálně odečíst [3, 4, 5, 6, 7]. Principem techniky zeslabeného úplného odrazu (ATR, Attenuated Total Reflection) je úplný odraz záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu. Při této technice je vzorek pomocí přitlačného mechanismu (pevné látky) nebo díky svým vlastnostem (kapaliny) v dokonalém kontaktu s ATR krystalem a záření proniká částečně do analyzovaného materiálu. Jestliže vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v odraženém světle zeslabena – spektrum se však zcela nepochybně neliší od absorpčního spektra látky a ovlivňuje ho i materiál ATR krystalu (běžně používané jsou ZnSe, diamant, Ge). Výhody

techniky spočívají v minimální přípravě vzorků, snadném čištění krystalu a možnosti jednoduše měřit pevné i kapalné vzorky. Jistou nevýhodou je deformace ATR spekter oproti spektrům transmisním – měření probíhá na povrchu materiálu v hloubce 0,5 – 5 μm v závislosti na vlnótu záření do které pronikají evanescentní vlny. Použití techniky ATR způsobuje posun v intenzitě vibračních pásů a také malé, ale významné rozdíly v absolutní frekvenci. Intenzita získaného spektra je závislá na hloubce penetrace evanescentní vlny do vzorku v závislosti na vlnové délce infračerveného záření. Tento vliv je zvláště patrný při kratších vlnových délkách (vyšší vlnóty) kde je průnik evanescentní vln vzorkem nižší. V důsledku toho mohou typické signály v oblasti vlnótu 4000-2800 cm^{-1} (např. vibrací C-H, NH a O-H skupin) chybět, jestliže není proveden dostatek scanů, není zajištěn správný přitlak ATR krystalu ke vzorku nebo není použit vhodný odrazový úhel ATR krystalu. Nejvýznamnějším ATR artefaktem v získaném spektru je absolutní posun ve frekvenci, který činí interpretaci ATR spektra nejednoznačnou bez použití ATR korekce. V současné době je běžnou součástí obslužného software laboratorních přístrojů ATR korekční algoritmus, který je možno pro tuto úpravu využít, je však nutné mít výše uvedené rozdíly na vědomí při interpretaci a analýze ATR spekter a jejich vyhodnocování pomocí transmisních spekter a spektrálních knihoven [2, 8].

2.2 Mobilní analyzátory

2.2.1 Obecné informace

Analyzátory představují plně automatizované přístroje používané k identifikaci a někdy i ke stanovení nebezpečných látek. Obecně se skládají z detekčních prvků - detektorů, vyhodnocovací (paměťové) a zobrazovací jednotky a zdroje napájení. Přístroje si můžeme rozdělit na tři skupiny, a to na:

- univerzální analyzátory, které měří hodnotu určité vlastnosti prostředí a v závislosti na její změně je možno stanovit množství látky. Typickým příkladem jsou fotoionizační detektory a explozimetry. Přístroje mohou na základě známých zákonitostí měřit koncentraci známé látky v prostředí po nastavení příslušných korekčních faktorů. Při měření je však nutno počítat s možným vlivem ostatních látek ve směsi (u explozimetrů je to vliv hořlavých plynů). Tyto přístroje jsou velmi dobře využitelné při vyhledávání zdroje úniku a nebezpečí.
- selektivní analyzátory, které selektivně měří koncentraci určité nastavené nebezpečné látky a jsou schopny ji dlouhodobě monitorovat, a to i ve směsi s jinými plyny a parami (na rozdíl od detektorů univerzálních)
- multikomponentní analyzátory, které vedle stanovení koncentrace a dlouhodobého monitorování nebezpečných látek umožňují rovněž identifikaci látek neznámého složení, v současnosti narůstá trend využití tzv. HAZMAT/First response analysers - inteligentních přístrojů s vlastní pamětí, zabudovanou analytickou vyhodnocovací jednotkou a databází nebezpečných látek použitelných pro získání prvotních informací u zásahu

Hlavními výhodami využívání analyzátorů při mimořádných událostech je vysoký komfort měření, možnost nepřetržitého monitorování, ukládání naměřených dat do paměti, jejich vyhodnocení na PC, možnost zapojení akustického i světelného signálu při dosažení určité koncentrace, vysoká selektivita aj. K nevýhodám často patří velmi vysoké pořizovací náklady, značné nároky na údržbu a servis, nutnost kvalifikované obsluhy. Rozšířená nejistota stanovení se pohybuje kolem 5 %.

Mezi uvedené druhy prostředků nelze stavět pevné hranice. Řada běžných detektorů již dnes má některé prvky analyzátorů. Výběr vhodného prostředku k plnění úkolů chemického průzkumu závisí na požadované citlivosti, konkrétní látce, frekvenci monitorování a způsobu přenosu informací. Je nutné si uvědomit, že pro měření v místě události a jeho okolí nemusí vždy drahý přístroj znamenat to nejlepší řešení. Některé moderní plně automatizované analyzátory, byť určené ke stanovení unikající látky, měří jen do nízkých hodnot koncentrací, neboť jsou určeny ke kontrole životního prostředí, popř. mohou mít „měřicí nulu“ nastavenou na pozadí, což při zahájení měření po mimořádné události, kdy v daném místě koncentrace nebezpečné látky klesá, představuje dosahování záporných hodnot koncentrací. S takovými přístroji potom není možné požadavky chemického průzkumu naplnit. Proto by naprostou samozřejmostí při výběru vhodného prostředku měla být spolupráce s odborníky [9].

2.2.2 Univerzální analyzátory

V univerzálních detektorech je využíván určitý fyzikální nebo fyzikálně-chemický proces, kterému podléhá určitá skupina látek a všechny látky této skupiny jsou také prostředkem detekovány. Teoreticky je možno využít celou řadu principů, ale v praxi převažují u detektorů následující principy:

- spalování na odporovém tělísku, které v důsledku hoření mění svou teplotu a tedy i svůj odpor. Tyto tzv. explozimetry (katarometry) detekují všechny hořlavé plyny a páry.
- ionizace molekul plynu UV zářením: tzv. fotoionizačními detektory lze detekovat všechny plyny a páry, jejichž ionizační potenciál je nižší než energie použité UV výbojky, která většinou činí 9,8, 10,6 nebo 11,7 eV.
- ionizace molekul plynu v důsledku hoření: tzv. plamenoionizační detektory detekují opět všechny plyny a páry schopné hoření.

Podstatou univerzální detekce je skutečnost, že pozitivní odezvu neposkytují složky vzduchu a že se přístroje většinou „nulují“ na nekontaminované ovzduší. Z univerzálních principů uvedených detektorů vyplývají jejich dvě hlavní aplikace při mimořádných událostech doprovázených uvolněním nebezpečných chemických látek do ovzduší:

- zjištění, zda při události uniká nějaká nebezpečná látka
- přesné stanovení nebo monitorování určité nebezpečné látky za předpokladu, že tato látka významně převažuje v ovzduší nad ostatními případnými plyny a parami

Univerzální detektory jsou schopny detekovat rovněž bojové otravné látky v ovzduší. Je však třeba vědět, že jejich citlivost v žádném případě nepostačuje na měření koncentrace bojových otravných látek na úrovni nejvyšše přípustných koncentrací.

Tuzemské detektory hořlavých plynů a par PD-5, PD-6 (obr. 4) a PD-81 patří mezi levné a široce rozšířené prostředky. Jsou vyráběny pro účely vyhledávání úniku plynů vlivem netěsností v armaturách, potrubích a rozvodech plynu v plynových kotelnách, u hořáků plynových pecí apod. Měřený plyn se spaluje na žhavém tělísku z polovodičové keramiky, které tak mění svůj odpor. Elektronická část přístroje vyhodnocuje změny intenzity proudu vlivem změn odporu žhavého tělíska. Přístroj je po konstrukční stránce řešen velmi jednoduše. Sestává ze sondy, tvořené duralovou komaxitovanou trubkou, a vlastního detektoru. Sonda je opatřena propojovací šňůrou s konektorem, kterým se připojuje k přednímu panelu detektoru. Jednotlivé typy se liší napájecím zdrojem. PD-81 je proti oběma předcházejícím typům miniaturizován, takže ho lze obsluhovat v jedné ruce. Celá obsluha přístroje po zapnutí spočívá v nastavení nuly pomocí potenciometru v prostředí prostém hořlavých plynů a par, zvolení příslušné citlivosti, umístění

sondy do měřeného prostoru a odečtení příslušné hodnoty na stupnici. Kromě pohybu ručičky přístroje signalizuje detektor výskyt plynu rovněž akusticky a opticky. Podobným přístrojem je detektor hořlavých plynů a par GADET-P, který je určen k měření koncentrace látek v ovzduší v prostorech s nebezpečím výbuchu, při kontrole koncentrace par rozpouštědel a ředidel, při svařování, detekci úniku hořlavých látek z nádrží, potrubí, provozních armatur, v kotelnách, strojovnách apod. Měřicí rozsah přístroje odpovídá koncentraci dolní meze výbušnosti dané látky či směsi látek ve vzduchu. Přístroj pracuje na stejném principu jako předcházející typy. Pro svoji relativně nízkou citlivost již dnes přístroj přestává být používán, stejně jako detektor hořlavých plynů AIM 815-Z, který rovněž dříve byl ve výbavě jednotek HZS.

V ČR je dále rozšířeno používání miniaturizovaných kapesních (osobních) expozimetrů AUER Ex-METER II, EX 2000, GDP 2000, GD 2000, CK 2000, GasAlertLEL aj. Některé tyto typy již mají možnost připojení na PC s vyvoláním událostí, které nastaly během měřicího cyklu. Vývojovým trendem však je dnes spíše uplatnění kombinace katarometru jako univerzálního čidla a selektivních čidel v rámci selektivních analyzátorů [9]

Z přístrojů pracujících na fotoionizačním principu slouží v HZS ČR již druhou desítku let fotoionizační detektor DL-101 (obr. 4). Umožňuje použít UV výbojky s různou energií UV záření a tak ovlivňovat selektivitu detekce. Použitím UV lampy o energii 11,7 eV, kterou jsou vybaveny detektory DL-101 všech chemických laboratoří HZS, je zabezpečena detekce velkého množství látek, tedy vysoký stupeň universálnosti, za cenu poměrně nízké selektivity. Takto vybaveným přístrojem nelze detekovat pouze některé látky (kyanovodík, chlorkyan, bromkyan, alifatické nitrily, freony a methan), jejichž ionizační potenciál je vyšší než 11,7 eV. Fotoionizační detektor DL-101 je mikroprocesorový analyzátor, který detekuje a na displeji přímo zobrazuje koncentraci (v jednotkách ppm) řady plynů. Při měření mohou být hodnoty koncentrací spolu s dalšími potřebnými informacemi (datum, čas, číslo měřeného místa, číslo kalibrační křivky) automaticky ukládány až do počtu 255 záznamů. Všechny uložené hodnoty mohou být kdykoliv později vyvolány na displeji přístroje, popř. lze informace odeslat na tiskárnu nebo PC. Vedle přímého zobrazování hodnot koncentrace měřeného plynu je možné zvolit určité koncentrační meze, které jsou signalizovány rovněž opticky a akusticky.



Obrázek 4: Detektor hořlavých plynů a par PD-6 (A), Fotoionizační detektor DL-101 (B)

Detektor DL-101 již v současné době začíná v podmínkách chemických laboratoří HZS zastarávat. Obecně je v ČR nahrazován modernějšími typy, mezi kterými je zvláště populární fotoionizační detektor MiniRAE 2000 (obr. 5), který se vyznačuje minimálními rozměry a hmotností, vestavěnými kalibracemi na více jak 100 organických látek, vysokou citlivostí a

mimořádně jednoduchou obsluhou zabezpečenou třemi tlačítky. Podobnými uživatelskými vlastnostmi a možnostmi disponuje také fotoionizační detektor 2020, přístroje MultiRAE a ModuRAE.



Obrázek 5: Fotoionizační detektor MiniRAE 2000

Představitelem univerzálního plamenoionizačního detektoru je přístroj MicroFID. Vyznačuje se aplikačními možnostmi i vlastnostmi shodnými s moderními fotoionizačními detektory. Zvlášť propracováno je vyhodnocování měření po připojení na PC, ke kterému je používán speciální software STAR 21. Dalšími příklady jsou plamenoionizační analyzátory uhlovodíků HC51M-LCD a Thermo-FID. Existují i detektory kombinující různé principy, jako je tzv. dvojitý detektor TVA 1000, který při měření využívá jak fotoionizační, tak plamenoionizační princip [9].

2.2.3 Selektivní analyzátory

Selektivní analyzátory měří nebo monitorují selektivně koncentraci určité nastavené nebezpečné látky, a to i za podmínek, kdy je tato látka v ovzduší ve směsi s jinými plyny a parami. Kromě měření koncentrace jsou tedy selektivní analyzátory schopny identifikovat příslušnou látku v ovzduší, avšak nelze jimi provést identifikaci zcela neznámé látky.

Podmínkou selektivního měření určité nastavené látky je taková charakteristika nebo vlastnost látky, která je proti ostatním rozdílná. Takových principů existuje velké množství, ale pro konstrukci selektivních analyzátorů jsou nejčastěji využívány:

- měření elektrochemického potenciálu – elektrochemická čidla
- absorpce v infračervené nebo UV oblasti spektra – infračervené a UV analyzátory a čidla
- měření zbarvení vrstvy sorbentu ve viditelné oblasti spektra – analyzátory na optoelektronickém principu
- ionizace molekul zářiči a měření pohyblivosti iontů – spektrometry pohyblivosti iontů.

Selektivitu analyzátoru nelze v žádném případě přeceňovat nebo ji považovat za absolutní. Rušivé vlivy jiných látek mohou mít několik důvodů:

- některá z měřených látek je přítomna ve vysoké koncentraci, a tak ovlivňuje měření látek o nízké koncentraci; s tímto jevem je možné se setkat především u elektrochemických čidel
- analyzovaná látka poskytuje iont, jehož pohyblivost v elektrickém poli může být shodná s pohyblivostí rušivého iontu; tak mohou např. některé chlorované uhlovodíky vyvolat na spektrometru pohyblivosti iontů falešný signál detekce yperitu
- analyzovaná látka vykazuje v infračerveném spektru absorpční pásy, jejichž poloha je totožná s pásy rušivých látek
- analyzovaná látka poskytuje stejnou barevnou reakci jako rušivá látka; výsledkem jsou nespolehlivé výsledky na analyzátoch založených na optoelektronickém principu

Tradičními představiteli selektivních analyzátorů jsou přístroje s elektrochemickými čidly. Dodávají se v různých provedeních a verzích. Těmi nejjednoduššími jsou jednoplynné přenosné analyzátory, které umožňují měření koncentrace jednoho zvoleného plynu. Většinou jsou

konstruovány jako variantní s vyměnitelným elektrochemickým čidlem. Po vložení příslušného čidla se automaticky nastaví kalibrace přístroje na odpovídající látku. Současné jednoplynné analyzátory se vyznačují malou hmotností a rozměry a bývají vybaveny osvětleným displejem, akustickým, optickým a vibračním alarmem a možností připojení k PC. Příkladem takových prostředků jsou TX 2000 nebo GasAlert Extreme. Mezi ně patří i prostředky jednorázové bezúdržbové, které mohou měřit nepřetržitě koncentrace nebezpečných látek po určitou dobu bez potřeby kalibrací a údržby. Např. detektor GasAlert100 s elektrochemickými čidly na sulfan a oxid uhelnatý je určen k provozu po dobu 100 dní nebo GasAlertClip Extreme k měření koncentrace sulfanu, oxidu uhelnatého a oxidu siřičitého nebo kyslíku po dobu 2 let.

Širší uplatnění potom nacházejí multidetektory plynů. Umožňují současné měření více plynů a nejčastěji jsou založeny na kombinaci univerzálního čidla na hořlavé plyny (katarometr) a vyměnitelných elektrochemických čidel na toxické látky. V různých provedeních se pak ještě objevuje kombinace s infračerveným čidlem na oxid uhličitý. Multidetektory v nejběžnějších konstrukcích měří simultánně koncentrace čtyř různých plynů. Přístroji tohoto typu jsou QRAE Plus (Obrázek 7), prostředky řady ToxiRAE, BM 22 Plus, GasAlertMax, GasAlertMicro, GasAlertMicro 5 (současně měří 5 plynů) (Obrázek 6), TRIPLE Plus, analyzátory série RM a série 4000 aj. Vedle tradiční konstrukce spočívající v kombinaci univerzálního katarometru a vyměnitelných elektrochemických čidel na toxické látky je zajímavým vývojovým trendem spojení těchto senzorů s detektorem fotoionizačním v prostředku GasAlertMicro 5 PID. Některé typy přístrojů jsou vyráběny i jako součásti rozsáhlejších monitorovacích systémů, tj. ve spojení s poplachovou ústřednou (detektor CTX 300). Na uvedených principech jsou však vyráběny též přístroje, umožňující souběžné měření více plynů. Příkladem jsou u nás používané přístroje řady ANAGAS, které jsou určeny k měření oxidu uhličitého, kyslíku, sulfanu, oxidů dusíku, chloru, vodíku, oxidu uhelnatého a kyanovodíku [9].



Obrázek 6: Multidetektor GAS Alert Micro 5 PID



Obrázek 7: Multimonitor plynů QRAE Plus

Z multiplynových přístrojů s elektrochemickými čidly je u HZS ČR nejvíce rozšířen Multidetektor plynů MX21 Plus (Obrázek 8), který umožňuje současně detekovat a měřit koncentraci až čtyř nebezpečných látek ve vzduchu, jejichž název a hodnota koncentrace se zobrazuje na displeji. Pro každý plyn je přístroj vybaven zaměnitelným sensorovým blokem na elektrochemickém principu. Výrobce nabízí celkem 26 senzorů na látky toxické, výbušné, oxid uhličitý a kyslík. Čidlo na hořlavé látky detekuje plyny v rozsahu 0 – 100 % dolní meze výbušnosti a současně umožňuje měřit koncentraci 30 předprogramovaných hořlavých plynů a par. Pro účely dálkového odběru vzorků je možné přístroj vybavit ručním systémem nebo elektročerpadlem. Vyhodnocení na PC potom poskytuje řadu informací o průběhu změn koncentrace látky, maximální dosažené a průměrné koncentraci včetně místa a času měření. Přes značné rozšíření v ČR se přístroj přestal v roce 2005 vyrábět a byl inovován na model MX2100 se srovnatelnými uživatelskými vlastnostmi a podstatně menšími rozměry.



Obrázek 8: Multidetektor plynů MX21 Plus

Na elektrochemickém principu je založen také osobní detektor bojových otravných látek ICAD (Individual Chemical Agent Detektor), používaný v americké armádě. Přístroj vedle sebe detekuje vizuálně a akusticky nastavené koncentrace nervově-paralytických, zpuchýřujících a všeobecně jedovatých bojových otravných látek. Jeho velmi nízká hmotnost (215 g) a rozměry (11,0 x 6,6 x 2,8 cm) ho předurčují k využití jako osobního detektoru v terénu, ale je možné ho instalovat i ve vozidle. Detektor je ukázán na Obrázku 9.



Obrázek 9: Detektor bojových otravných látek ICAD

Analyzátory založené na absorpci v infračervené nebo UV oblasti spektra jsou většinou konstruovány tak, že plyn je nasáván do plynové kyvety, kde se změří ve vymezené oblasti vlnových délek jeho spektrum a na základě intenzity absorpčního pásu přístroj vypočítá obsah látky v ovzduší. Stejně jako u předcházejícího typu analyzátorů se vyrábějí přístroje jednoplynné, jako např. analyzátor oxidu siřičitého AF21M-LCD, analyzátor ozonu O341M-LCD (oba na principu absorpce UV záření), analyzátor oxidu uhelnatého CO11M-LCD, analyzátor oxidu uhličitého Airwatch 1750 (oba absorpce IR záření), nebo s kalibracemi volitelnými mezi více plyny. Příkladem je optický systém SANOVA vybavený detektorem s diodovým polem, který je určen k měření koncentrace oxidu siřičitého, oxidů dusíku, ozonu, aromatických uhlovodíků a dalších látek, a infračervený analyzátor MIRAN (Obrázek 10), na němž lze volit z nabídky více než 100 plynů a par. Ve verzi MIRAN-Saphir potom umožňuje simultánní měření pěti zvolených plynů [9].



Obrázek 10: Infračervený analyzátor plynů MIRAN

Z analyzátorů založených na optoelektronickém principu jsou některé jednotky HZS vybaveny čipovým měřicím systémem Dräger CMS (Obrázek 11). Tento přístroj pracuje

v podstatě na stejném principu jako detekční trubičky, tj. základem je chemická reakce za vzniku barevného produktu, avšak využívá objektivní optoelektronické vyhodnocení změny zbarvení. Systém se skládá z analyzeru a čipů specifických pro měřený plyn. Čip je tvořen deseti uzavřenými kapilárami, ve kterých je činidlo poskytující s měřenou látkou barevnou reakci. Po otevření skleněné kapiláry se přes reagenční systém nasává s konstantním průtokem zkoumaný vzorek vzduchu a probíhá chemická reakce sledované složky s činidlem. Specifické parametry potřebné pro měření a pro reagenční systém (např. průtok, max. měřicí čas apod.) jsou uloženy v čárovém kódu natištěném na čipu. Analyzátor je před měřením načte a použije k vyhodnocení. Vyhodnocení dané hodnoty pro nebezpečný plyn probíhá automaticky a je zobrazeno na LC-displeji jako koncentrace v jednotkách ppm. Datová paměť integrovaná v CMS analyzátoru umožňuje ukládání až 50 výsledků měření (s časem a datem). Přístroj se používá pro krátkodobé měření různých nebezpečných látek ve vzduchu ve formě plynů nebo par. Výrobce dodává čipy pro všechny významné a rozšířené nebezpečné látky.



Obrázek 11: Čipový měřicí systém Dräger CMS

Explozimetry Pac Ex, Pac Ex 2, OLDHAM EX2000 (Obrázek 12) slouží ke zjištění přítomnosti výbušné koncentrace hořlavých plynů a par. Detektor plynů EX 2000 je přenosný měřicí přístroj určený k měření koncentrace metanu v ovzduší, a to v rozsazích od 0 do 5% (dolní mez výbušnosti) a od 5% do 100% plynu. K přepnutí rozsahu dochází automaticky. Přístroj je vybaven plně grafickým LC displejem zobrazujícím měřenou koncentraci plynu, světelnou a akustickou signalizací překročení nastavitelných alarmových úrovní nebo poruchy, ovládacími tlačítky, ochranným obalem a popruhem pro nošení. Zdrojem pro provoz je dobíjecí NiMH baterie. Odběr vzorku ovzduší probíhá difuzí nebo za pomoci odběrové soupravy [9].



Obrázek 12: *Explozimetr Oldham EX2000*

2.2.4 Multikomponentní analyzátory

Špičku v mobilní instrumentální technice představují multikomponentní analyzátory, které vedle stanovení koncentrace a dlouhodobého monitorování nebezpečných látek umožňují rovněž identifikaci látek neznámého složení. Většinou se jedná o kvalitní analytické přístroje, jejichž práci mimo laboratoř si v minulosti nikdo neuměl představit. Dnes jsou již běžně konstruovány v přenosných či mobilních verzích tak, aby odolávaly otřesům a výkyvům meteorologické situace, a proto mohou být využity k plnění úkolů chemického průzkumu.

Ve vývoji této třídy přístrojů převažují v současné době následující druhy analyzátorů:

- přenosné plynové chromatografy
- infračervené analyzátory
- Ramanovy spektrometry
- spektrometry pohyblivosti iontů
- mobilní plynové chromatografy s hmotnostním detektorem

Z plynových chromatografů je chemickými laboratořemi HZS ČR používán Přenosný digitální plynový chromatograf Voyager (Obrázek 13), který je určen k automatické identifikaci a stanovení koncentrace plynů a par v ovzduší. Chromatografická analýza probíhá na čtyřech různých kapilárních kolonách, výstupy analýzy jsou chromatogram, přehled píků s retenčními časy a přehled názvů identifikovaných látek s hodnotami koncentrace. Je vybaven fotoionizačním detektorem (PID) a detektorem elektronového záchyty (ECD). Nosným plynem je vzduch nebo dusík. K jeho hlavním výhodám pro využití při chemickém průzkumu je možnost analýzy širokého spektra látek, možnost automatického nepřetržitého monitorování nebezpečných látek, vysoká přesnost stanovení, možnost tvorby vlastních knihoven chromatogramů, jednoduchá obsluha a automatické ukládání naměřených dat do paměti přístroje a jejich pozdější zpracování na PC. Podobnými prostředky, vyskytujícími se v ČR, jsou přenosné plynové chromatografy řady Scentograph a Scentoscreen.



Obrázek 13: Přenosný digitální plynový chromatograf Voyager

Infračervené analyzátory plynů představují v podstatě běžné FTIR spektrometry, které po změření infračerveného spektra provedou porovnání naměřených dat se spektry uloženými v knihovně a vyhodnotí nejvíce podobná spektra látek v pořadí dle vypočítané pravděpodobnosti. K jejich nesporným nejvýznamnějším výhodám patří vysoká rychlost analýzy. K takovým mobilním prostředkům patří např. FTIR spektrometr Bruker Vector 22, který vedle plynů umožňuje i identifikaci látek v ostatních skupenstvích, nebo plynový analyzátor GasID, vybavený komerční knihovnou zahrnující 5.500 spekter plynů a par.

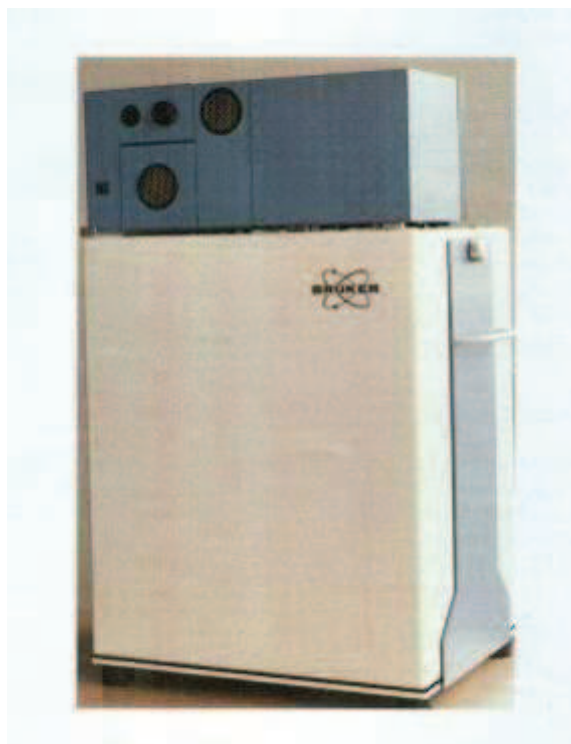
Poněkud odlišně je řešeno vyhodnocení spekter u multikomponentního plynového FTIR analyzátoru Gasmeter DX-4000 (Obrázek 14), který je určen k identifikaci a stanovení plynů a par ve směsích. Jeho aplikační možnosti zahrnují především monitorování emisí v životním prostředí, kontrolu koncentrace plynů a par a monitorování ovzduší v pracovním prostředí. Přístroj umožňuje jednoduchou kalibraci na jednotlivé látky a jejich analýzu pomocí počítačového zpracování spekter naměřených plynových směsí. Stejně jako u jiných FTIR plynových analyzátorů přístroj nasává vzduch do plynové kyvety s optickou délkou 10 m, kde je změřeno spektrum vzorku. Jeho zvláštnost spočívá v tom, že řízení činnosti analyzátoru, jeho kontrola a vyhodnocování naměřených dat jsou prováděny externím PC pomocí software CALCMET, který dokáže ve směsi rozlišit a stanovit až 30 různých plynných složek. Výsledkem analýzy je potom přehled všech látek, přítomných ve vzorku vzduchu (včetně vodních par a oxidu uhličitého), a jejich koncentrace.



Obrázek 14: Multikomponentní plynový FTIR analyzátor Gaset DX-4000

Chromatografy s hmotnostním detektorem představují nejdokonalejší a zároveň nejdražší typ uvedené třídy analyzátorů. Spojují separaci látek s využitím principu plynové chromatografie a jejich identifikaci hmotnostní spektrometrií. Řádově v minutách provádějí identifikaci a stanovení těkavých organických látek. Vedle všech předností systému GC/MS jsou vybaveny rovněž zařízením pro přímý nástrík vzorku do hmotnostního spektrometru. Po zvolení metody analýzy a nastavení chromatografu přístroj ukáže všechny operační podmínky a signalizuje možnost zahájení dávkování. Všechny operace jsou plně automatizované. Spojení s PC umožňuje zavádění nových knihoven hmotnostních spekter, vývoj nových metod, ukládání hmotnostních spekter změřených látek a další aplikace shodné se stacionárními přístroji.

U nás je ve vybavení některých armádních a hasičských jednotek i jiných subjektů mobilní hmotnostní spektrometr EM 640 (Obrázek 15), popř. EM 640 S. Je určen pro automatickou identifikaci a stanovení koncentrace nebezpečných látek při chemických haváriích, analytické kontrole ovzduší a odpadních vod, monitorování ovzduší a kontrole chemického odzbrojení. Vyznačuje se vysokou citlivostí měření, krátkou dobou plynové chromatografického cyklu a rozsáhlou knihovnou informací o nebezpečných látkách. Některé vojenské a hasičské jednotky USA disponují přenosným plynovým chromatografem s hmotnostním detektorem Hapsite. Jedná se o přístroj napájený bateriemi s mimořádně nízkou hmotností (16 kg). Displej na přední straně přístroje (Obrázek 16) ukazuje název a koncentraci látky v ovzduší. Jeho hlavní předností pro široké využití v terénu je velmi jednoduchá obsluha.



Obrázek 15: Mobilní hmotnostní spektrometr EM 640



Obrázek 16: Přenosný plynový chromatograf s hmotnostním detektorem Hapsite

Spektrometry pohyblivosti iontů našly pro svoji mimořádnou citlivost a přesnost uplatnění hlavně v analýze bojových otravných látek. Přístroj nasává čerpadlem vzduch do měřicí trubice, kde jsou molekuly látky ionizovány β -zářičem. Vzniklé ionty jsou pak separovány v driftovací trubici v protiproudu inertního plynu za sníženého tlaku na základě jejich rozdílné pohyblivosti v elektrickém poli. Na konci driftovací trubice ionty dopadají na detektor, kde je měřena jejich intenzita. Výsledkem jsou píky ve spektru, jejichž poloha charakterizuje relativní pohyblivost a určuje druh látky, plocha píku její koncentraci v analyzovaném vzduchu. V současné době zaznamenaly spektrometry pohyblivosti iontů značný rozvoj u řady výrobců, přičemž konstrukční vývoj směřuje především k miniaturizaci do formy osobních detektorů. Představiteli moderních analyzátorů jsou např. detektory M90-DI-C, detekční systémy bojových otravných látek řady GID nebo ChemPro 100.

HAZMAT/First response analysers jsou zařízení včasné výstrahy, která jsou v poslední době konstruována pro prvotní rozboru minimálně zaškolenou obsluhou přímo na místě mimořádné

události, přičemž jejich účelem je poskytnout přímo v nebezpečné zóně výsledky rozboru a zjištění možných rizik nalezených látek a popřípadě identifikaci látek v jednoduché podobě zasahujícím.

U nás jsou v Armádě ČR, u jednotek HZS ale i u jiných subjektů (např. v ochranném systému metra) rozšířeny detektory pro rychlou identifikaci a výstrahu řady RAID (Rapid Alarm Identification Detector), zahrnující typy RAID-1 (Obrázek 17), RAID-R, RAID-E, RAID-S, RAID-M a RAID-XP. Z nich se u nás nejčteněji používá detektor RAID-1. Je určen pro nepřetržité sledování přítomnosti bojových otravných látek (látky typu V a rozkladné produkty, soman, sarin, tabun, sulfidický a dusíkatý yperit, všechny deriváty lewisitu včetně jejich směsí, kyanovodík) i jiných nebezpečných látek (amoniak, chlor, oxid siřičitý, chlorované uhlovodíky) v ovzduší, lokální monitorování povrchů za účelem detekce vybraných nebezpečných látek a jejich stanovení. Přítomnost nebezpečných látek je pod zkratkou látky zobrazena na displeji, dále je signalizována opticky a akusticky. Po spojení přístroje s PC lze využít další analytické aplikace, jako jsou průběžné sledování koncentrace určité látky včetně záznamu časového průběhu hodnoty koncentrace, zpracování protokolů o měření, ukládání spekter dalších látek, tvorba knihoven těchto spekter, výměna knihoven v paměti přístroje apod. [9].



Obrázek 17: Detektor pro rychlou identifikaci a výstrahu RAID-1

Přenosný detektor nebezpečných plynů a bojových otravných látek GDA 2 (Obrázek 18) je určen k identifikaci a stanovení bojových otravných látek a průmyslových toxických látek v ovzduší. Se zařízením lze pracovat v terénu buď ve stacionárním, nebo v mobilním režimu. Pomocí přístroje GDA 2 lze provádět detekci neznámých plynných látek v ovzduší, zejména identifikaci a stanovení bojových otravných látek a průmyslových toxických látek, dále lze provádět monitorování ovzduší. S pomocí speciálního odpařovacího nástavce lze provádět detekce, identifikace, stanovení a monitorování bojových otravných látek a průmyslových toxických látek na kontaminovaných površích. Jako uživatelský výstup slouží světelná a zvuková výstražná signalizace dosažení určené koncentrace detekovaných látek. Přístroj GDA 2 pracuje současně na čtyřech následujících detekčních principech: spektrometrie pohyblivosti iontů, fotoionizační detekce, detekce elektrochemickým článkem, detekce polovodičovými čidly. Každá látka v ovzduší se vyznačuje při dané koncentraci určitým signálem v některých z uvedených čidel. Software přístroje vyhodnotí poměr signálů – odezvu vzorku v jednotlivých čidlech a detektorech, porovná je s daty uloženými v knihovně a přiřadí nejpravděpodobnější

strukturu látky včetně jednoduchých směsí. Na základě intenzity signálu určí koncentraci látek v ovzduší. K zamezení přesycení detekční komory vysokými koncentracemi látek je detektor vybaven unikátním automatickým ředicím systémem, který reguluje ředění měřeného vzorku plynu podle skutečně naměřeného signálu. Další ochranou proti kontaminaci senzorů nadměrným množstvím chemických látek je promývací proces (Cleaning Mode), kdy je do přístroje přiváděn pouze okolní vzduch čištěný filtrem. Kromě toho se GDA 2 stejným způsobem sám čistí před měřením, takže odpadá chyba uživatele při nulování přístroje. Ve vybavení jednotek HZS – s výjimkou HZS hl. m. Prahy a některých výjezdových skupin chemických laboratoří HZS krajů – tak analyzátor dnes představuje jediný prostředek analýzy plynů a par neznámého složení. Přístroj je schopen identifikovat pouze určité látky, které jsou uloženy v jeho knihovně /cca 40 plynů/. Jedná se o látky, které záchranné sbory a jednotky evropských států považují v současné době a na současném stupni rozvoje chemického průmyslu za nejaktuálnější. Patří mezi ně anorganické toxické plyny chlor, amoniak, kyanovodík, chlorkyan, sulfan, sirouhlík, chlorovodík, fluorovodík, fosfin, fosgen, hydrazin a oxidy siřičitý, dusičitý a uhelnatý, z organických pak alifatické a aromatické uhlovodíky, chlorované uhlovodíky vinylchlorid, trichlorethan, trichlorethylen a tetrachlorethylen, dále toluendiisokyanát a kyslíkaté sloučeniny methanol, ethanol, formaldehyd, akrolein, aceton a kyselina octová. Dále knihovna analyzátoru obsahuje bojové otravné látky nervově paralytické (tabun, sarin, soman, cyklosarin, látka VX) a zpuchýřující (sulfidický a dusíkatý yperit a lewisit). Analyzátor umožňuje měření plynů a par v ovzduší ve třech následujících režimech:

Základní režim - režim GDA: používá se vždy za účelem prvotní detekce a identifikace látky v ovzduší. Režim se automaticky nastaví po zapnutí přístroje a na displeji se objeví jednotlivé měřicí kanály a příslušné signály. Již v této fázi se provádí detekce neznámé látky, neboť určitý signál na některém z kanálů již vypovídá o skutečnosti, že v měřeném vzduchu je přítomna nějaká látka. Po ustálení signálů na jednotlivých kanálech provede analyzátor identifikaci látky. Při pozitivní identifikaci látek se na displeji objeví písmenný symbol identifikované látky a její koncentrace.

Režim měření samotným fotoionizačním detektorem - režim PID: do režimu se přechází z důvodu potřeby přesného stanovení průmyslových toxických látek v ovzduší. Umožňuje měření koncentrace následujících 17 látek: aceton, akrolein, amoniak, benzen, chlorbenzen, sirouhlík, kyselina octová, ethanol, sulfan, hexan, hydrazin, isobutylen, styren, toluen, toluendiisokyanát, trichlorethylen, vinylchlorid. Koncentrace látek lze stanovit v režimu PID pouze za předpokladu, že identita měřené látky je známa a měřená látka je ve vzduchu přítomna sama nebo je proti ostatním přítomným průmyslovým toxickým plynům a parám ve výrazném přebytku. Displej v režimu PID ukazuje název (symbol) měřené látky, hodnotu její zásahové tolerovatelné koncentrace ETW (tj. tolerovatelná koncentrace pro 4hodinový pobyt bez ochrany dýchacích cest) a její změřenou koncentraci.

Režim měření samotným spektrometrem pohyblivosti iontů – režim IMS: režim se zapíná v případech, kdy přístroj v režimu GDA identifikuje bojovou otravnou látku a je nutné vyloučit falešné signály. Na displeji se objeví tři řádky označené G (látky s pozitivní detekcí v kladném módu, tj. zejména nervově paralytické otravné látky), H (látky s pozitivní detekcí v záporném módu, tj. zejména zpuchýřující otravné látky) a T (jiné toxické látky). Při pozitivní detekci se objeví symbol látky a formou sloupcového diagramu její množství [10, 11, 12, 13].



Obrázek 18: Přenosný detektor nebezpečných plynů a BOL GDA 2

Tabulka 2: Přehled některých látek detekovaných GDA 2

| Detekce GDA2 | | | |
|---------------|---------------|-------------|-------------------|
| Aceton | kyanid | chlorbenzen | oxid siřičitý |
| Akrolein | sirovodík | chlorkyan | tetrechlorethylen |
| Amoniak | methanol | hydrazin | toluen |
| Benzen | oxid dusičitý | ethanol | trichlorethan |
| oxid uhličitý | fosgen | formaldehyd | trichlorethylen |
| oxid uhelnatý | fosfin | chlorovodík | vinylchlorid |
| Chlor | styren | fluorovodík | hexan |

Přenosný Ramanův spektrometr First Defender (Obrázek 19) je určen k identifikaci pevných a kapalných vzorků, gelů, kalů, pastovitých hmot. Z chemického hlediska dokáže identifikovat široké spektrum organických i anorganických látek, průmyslové toxické látky, bojové otravné látky, výbušniny, drogy atd. Podmínkou je přítomnost referenčního Ramanova spektra v knihovně spekter. Přístroj naopak není schopen identifikovat především biatomové molekuly s iontovými nebo iontově polárními vazbami (např. chlorid sodný), kovy a většinu nekovových prvků, vodu, bílkoviny, vysoce fluoreskující sloučeniny, B-agens, plyny apod. Obecně je velmi rychlé a bezproblémové měření jakýchkoliv kapalin. U pevných látek jsou potom značné rozdíly, které vyplývají mj. z polohy ohniska laserového paprsku a intenzity Ramanova spektra vzorku. Měření jsou totiž nastavena tak, že u kapalin je ohnisko laseru „uvnitř“ látky, zatímco u pevných látek na povrchu. Znamená to, že čím je pevná látka tmavší a lesklejší, tím více odráží excitační záření a měření trvá déle. Spektrometr naprosto spolehlivě rozlišuje izomery látek, např. správně určuje polohy atomů chloru v chlorovaných uhlovodících. Také umí rozlišit 1,1,1-trichlorethan od 1,1,2- izomeru nebo vzájemně rozlišit o-, m- a p-dichlorbenzen. Překvapující je schopnost přístroje identifikovat jednotlivé složky směsi látek, přestože manuál k přístroji označuje analýzu za méně spolehlivou. V Institutu ochrany obyvatelstva byla úspěšně ověřena možnost

identifikace všech bojových otravných látek, které jsou v knihovně přístroje. Zde je třeba vyzdvihnout významné zvýšení bezpečnosti práce, kdy je danou látku možno identifikovat přímo v uzavřené ampuli a předejít tak potenciální nebezpečné kontaminaci. Identifikovány byly i značně rozložené preparáty, u nichž ještě přístroj rozpoznal případné produkty rozkladu. Rozsáhlé testy byly provedeny při aplikaci na identifikaci výbušnin, kdy je třeba věnovat zvláštní pozornost bezpečnosti práce, neboť energie řádově stovky mW dokáže iniciovat zahoření směsi a v určitých případech i rozsáhlý výbuch a zničení přístroje. Cenné výsledky rovněž přístroj poskytoval při terénních měřeních hornin a minerálů. V porovnávané diplomové práci Ing. Mičánkové bylo zjištěno při měření směsí, že převážnou většinou přístroj identifikoval pouze jednu složku směsi (většinou tu dominantní) a jako druhou složku nabídl látku která ve směsi nebyla přítomna nebo naopak přítomnost dalších látek nedetekoval. V případě nálezu neznámé látky, která by mohla ohrožovat zasahující příslušníky nebo další osoby je proto nanejvýš vhodné, aby výsledky měření přístrojem byly ověřeny dalšími nezávislými analýzami. Na druhé straně přístroj představuje oporu z hlediska prvotních údajů, které lze o zkoumaném vzorku přímo v terénu získat. V případě nálezu a identifikace čistých látek lze jednoznačně říci, že pokud je daná látka uložena v knihovně přístroje, poskytne přístroj cenné informace zasahujícím jednotkám a v případě, že není o čistotě látky pochyb a označení na obalu je shodné s látkou identifikovanou přístrojem je výsledek téměř jistě správně [14, 15, 16].



Obrázek 19: Přenosný Ramanův spektrometr First Defender

Mobilní infračervený spektrometr True Defender je zodolněný mobilní analyzátor pracující na principu infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) v rozsahu vlnočtu $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ se spektrálním rozlišením 4 cm^{-1} . Přístroj je využitelný pro rychlou identifikaci neznámých chemikálií v terénu - jeho hmotnost je 1,4 kg (Obrázek 20). Podobně jako mobilní Ramanův spektrometr umožňuje zasahujícím měřit a vyhodnocovat neznámé vzorky přímo v nebezpečné zóně. Podmínkou je, aby infračervená spektra zkoumaných látek (nebo komponent směsí) byla uložena v interní knihovně přístroje – přístroj informuje i o tom, že našel pouze podobnost vzorku se spektrem v knihovně. Vzorek je možno měřit jako kapalinu, gel nebo pevnou látku kontaktně pomocí jednodrazového diamantového ATR nástavce s přitlačným

systemem - konfigurace přístroje dodávaná pod označením FT - nebo jako plyny a páry pomocí jednodrazové reflexní plynové kyvety - konfigurace přístroje dodávaná pod označením FTG (Obrázek 21). Pro každou aplikaci je potřebná samostatná verze přístroje – podle dostupných materiálů není možno kombinovat oba měřicí nástavce na jednom zařízení. Přístroj je pomocí unikátního software Decision EngineTM firmy Ahura Scientifics schopen vyhodnotit přítomnost látek nebo směsí látek v naměřeném spektru a poskytnout jasné výsledky analýzy, které nevyžadují uživatelskou interpretaci nebo hodnocení. Současně přístroj nabídne zasahujícím příslušníkům v angličtině základní informace o nebezpečnosti identifikované látky. Rozsah identifikovaných látek je omezen použitou knihovnou spekter, která lze rozšířit. Další možnosti identifikace přináší rozšíření přístroje s ATR nástavcem na konfiguraci FTi, kdy je možno pomocí zabudovaného GSM modemu zaslat získané informace z analýzy (jako název chemikálie, CAS číslo a naměřené spektrum přímo na operační středisko nebo odborníkům z Thermo Scientific nebo analytikům z laboratoří k dalšímu zpracování formou běžné SMS nebo e-mailu s přílohou (čitelném např. na mobilu, mobilním počítači nebo smartphonu). Tato možnost minimalizuje vznik komunikačních chyb v průběhu předávání informace mezi zasahujícími - velitelem zásahu a operačním - řídicím střediskem a dává možnost veliteli zásahu získat přímo informace nutné k jeho rozhodování při řízení zásahu, dále pak poskytuje odborníkům v týlovém zázemí možnost porovnávat a vyhodnocovat naměřené údaje prakticky on-line z místa nálezu neznámé látky bez nutnosti jejich dojezdu na místo události v prvotní fázi zásahu. Touto cestou dochází jak ke zlepšení ochrany zasahujících a obyvatelstva, tak i ke zlepšení předávání informací o zdroji ohrožení. Přístroj bez modemu umožňuje stáhnout naměřené údaje přes SD paměťovou datovou kartu ve formě JPEG reportů výstupu analytického software a primárních dat v obecném formátu s příponou .spc čitelnou běžnými spektrometrickými programy.

V současné době zakoupila licence na mobilní spektrometry a firmu Ahura firma Thermo Scientific, která ve svém portfoliu nabízí mobilní Ramanův a FTIR spektrometr jako vzájemně se doplňující techniky pro potřeby prvotní identifikace neznámých látek u zásahu. V této práci bude podrobně popsán přístroj pracoviště Institutu ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč, který byl dodán do ČR jako jeden z prvních a pořízen pro potřeby HZS v roce 2009, přístroj má knihovnu obsahující 7598 spekter látek. V současné době disponuje HZS ČR 4 ks těchto přístrojů [17, 18, 19].



Obrázek 20: Přenosný mobilní analyzátor FT IR



Obrázek 21: Přenosný mobilní analyzátor FTG

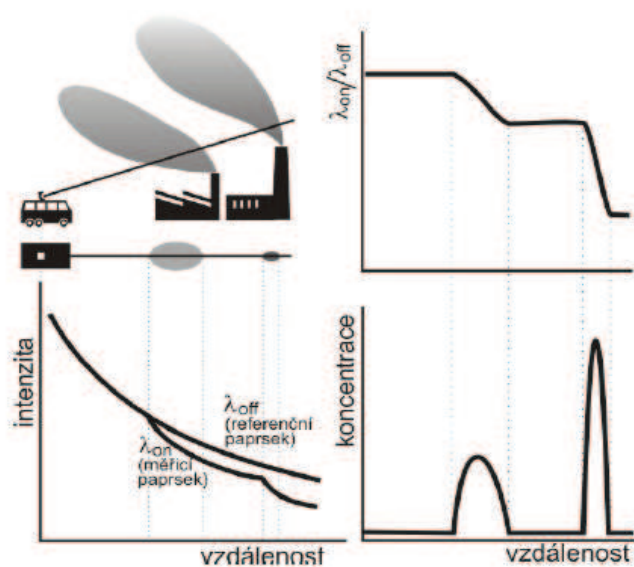
Kromě výše popisovaných přístrojů řady Ahura Defender firmy Thermo existuje na trhu několik dalších přenosných FTIR systémů. Obvykle se jedná o zařízení velikosti kufríku, které poskytuje možnosti analýzy vzorků po otevření víka na ATR nástavci nebo jiném vzorkovacím zařízení - s tímto uspořádáním pracují například přístroje Mobile-IR firmy Bruker Optics, nebo infračervený spektrometr málo známé estonské firmy Interspectrum - Interspec 300-XZ, který pro provedení analýzy vyžaduje navíc připojení externího PC. Naopak ruční verzi pistolového analyzátoru nabízí například firma A2 Technologies (od roku 2011 součást skupiny Agilent) přístroj 4100 ExoScan a velmi známá firma na poli detekce nebezpečných materiálů Smithsdetection HazMatID Ranger. Obě firmy nabízí unikátní zařízení schopné bezdrátové komunikace pomocí WiFi nebo Bluetooth s vlastní knihovnou látek (ovládací mobilní počítač). Zařízení firmy Smithsdetection je nabízeno v kombinaci s dalšími mobilními přístroji –

kufříkovým infračerveným spektrometrem HazMatID 360, který umožňuje pohodlnější analýzu pomocí diamantového ATR nástavce. Obecně je nutno říci, že během uplynulých pěti let prodělaly mobilní FTIR detektory pevných materiálů velké změny co se miniaturizace týká. Ještě v roce 2004 byly v přehledu mobilních infračervených analyzátorů zmiňovány přístroje, jejichž hmotnosti byly řádově kolem 15 kg. V současné době se hmotnosti nejlehčích přístrojů pohybují na úrovni 2,5 kg, počty látek v zabudovaných knihovnách se počítají na tisíce a blíží se hranici 10000 látek, výjimku tvoří systém HazMatID Ranger, kde je celkový počet látek ve knihovnách 32000 (ruční zařízení+kufr) a navíc umožňuje pomocí počítače porovnat výsledky pokročilou kombinovanou analýzu vzorků pomocí měření získaných z mobilního Ramanova spektrometru Responder RCI [20, 21, 22, 23, 24].



Obrázek 22: HazMatID Ranger

Zajímavou skupinu tvoří spektrometry pro detekci plyných látek v otevřeném prostoru – SIGIS 2 (pořizuje v současné době CHL IOO Lázně Bohdaneč) a LIDAR (má k dispozici VŠB - TUO Ostrava). Ve valné většině aplikací výše uvedených spektrometrů dochází k detekci v prostoru o malém objemu či dokonce v prostoru zcela uzavřeném. Velice efektivní a do budoucna nepochybně perspektivní metodou je sledování plyných látek v prakticky neohrazeném prostoru. Takto funguje zařízení LIDAR (Light Detection And Ranging) nebo SIGIS 2 (Scanning Infrared Gas Imaging System). Princip je jednoduchý, technické nároky na zařízení, především na rychlost zpracování signálů, jsou však značné, cena je proto odpovídající. LIDAR vysílá nad sledovanou oblast pulzní laserový paprsek o vlnové délce, kterou absorbuje analyt a měří intenzitu tohoto záření odraženou z atmosféry (od molekul plynů, prachových či aerosolových částic) zpět k přístroji. Intenzita přijatého záření závisí jednak na vzdálenosti, ze které bylo záření odraženo, a jednak na obsahu absorbujících molekul analytu. Korekce na zeslabení intenzity záření vzdáleností je provedena tak, že souběžně s měřicím zářením je vysíláno záření o vlnové délce, kterou analyt neabsorbuje. Vyhodnocuje se rozdíl intenzit těchto dvou záření v závislosti na vzdálenosti od LIDARU (obr. 23). Současná elektronika je schopna zpracovat odražený signál již ze vzdálenosti řádově stovek metrů. Směr vysílaného záření lze měnit v horizontálním i vertikálním směru a získat tak prostorový obraz obsahu analytu nad sledovanou oblastí [25].



Obrázek 23: Princip činnosti LIDAR

Naproti tomu systém SIGIS pracuje pouze s přicházejícím infračerveným zářením. Vlastní analýza je prováděna tak, že nejprve dojde k nasnímání místa události videokamerou a následně na získaném snímku označí obsluha oblast, kde má přístroj provést analýzu, přístroj pak vyhodnotí v reálném čase označenou oblast a vizualizuje potenciálně nebezpečnou oblast do videosnímku. Kombinace rotující hlavy a skenovacího zrcadla umožňuje práci systému v rozsahu 360° [26].



Obrázek 24: Systém SIGIS 2 a vizualizace místa úniku amoniaku

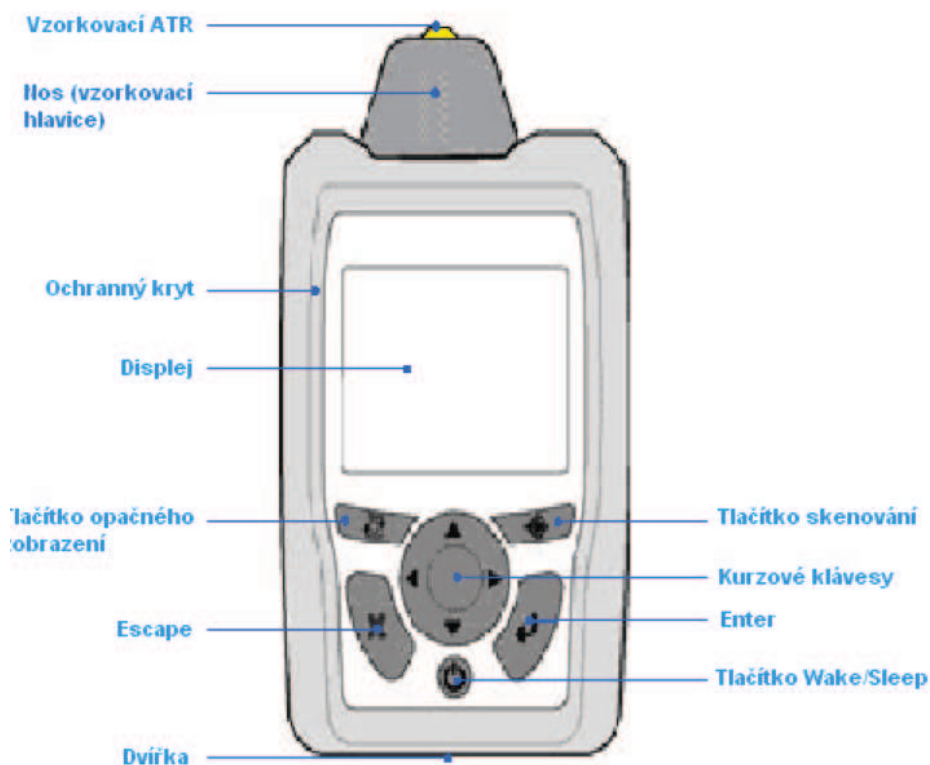
Oba systémy tak umožňují zobrazit přítomnost oblaku potenciálně nebezpečné látky na vzdálenosti stovek metrů až několika kilometrů. Praktické zkušenosti s přístrojem SIGIS 2 budou teprve u HZS ČR postupně získávány.

2.3 Přenosný spektrometr TrueDefender FT

Mobilní infračervený analyzátor TrueDefender FT, zapůjčený Institutem ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč pro praktickou část této diplomové práce, byl pořízen v roce 2009 v konfiguraci FT, tj. pro měření kapalin, past, gelů, folií, prášků a pevných vzorků. Jak již bylo výše popsáno, přístroj disponuje integrovaným diamantovým ATR a speciálním přípravkem, tzv. sample crusherem pro reprodukovatelné přitlačení vzorku k ATR krystalu. Přístroj je díky vlastní zabudované analytické vyhodnocovací jednotce a databázi o rozsahu 7598 nebezpečných látek využitelný zejména pro získání prvotních informací o neznámém vzorku u zásahu. Obdobně jako Ramanův spektrometr First Defender se vyznačuje výrazně zlepšenou spolehlivostí identifikace látek (minimalizace falešných pozitivních identifikací) a také schopností za příznivých podmínek automaticky identifikovat směsi látek až do pěti komponent. Automatická identifikace látek je velmi důležitou schopností, v reálné praxi se totiž často vyskytují směsi látek. Je těžko představitelné, že by obsluha spektrometru pracující v terénních podmínkách a v ochranném obleku zkoumala spektrální knihovny a prováděla jejich manuální substrakce a snažila se identifikovat směs látek (a to i za předpokladu že obsluhou by byl expert na práci s infračervenými spektry a spektrálními knihovnami). Velkou výhodou je, že spektrometr splňuje požadavky vojenské normy MIL 810F (vodotěsný, prachotěsný, nárazuvzdorný, umožňuje kompletní dekontaminaci, snáší teplotní šoky).



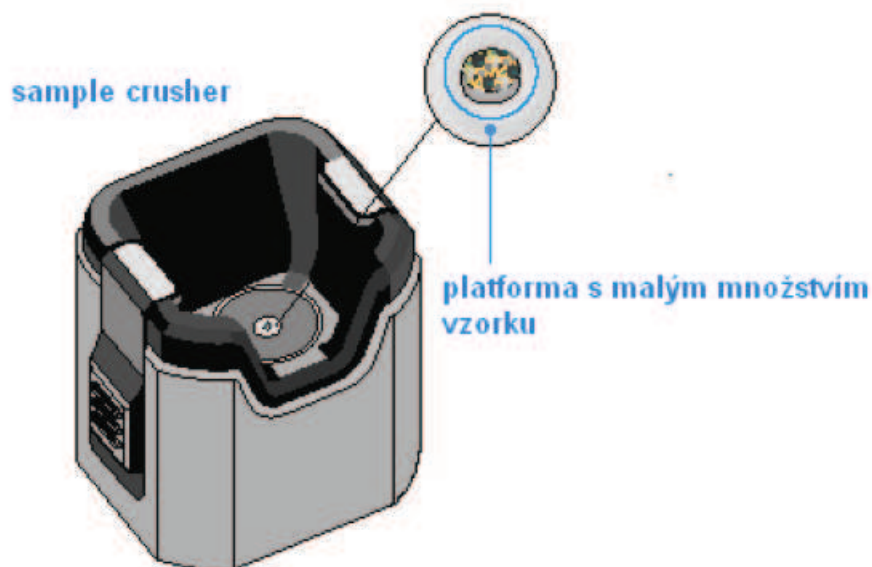
Obrázek 25: *Souprava přenosného spektrometru TrueDefender FT IR*



Obrázek 26: Přenosný spektrometr TrueDefender FT pohled zepředu



Obrázek 27: Přenosný spektrometr TrueDefender FT pohled zezadu a zespodu

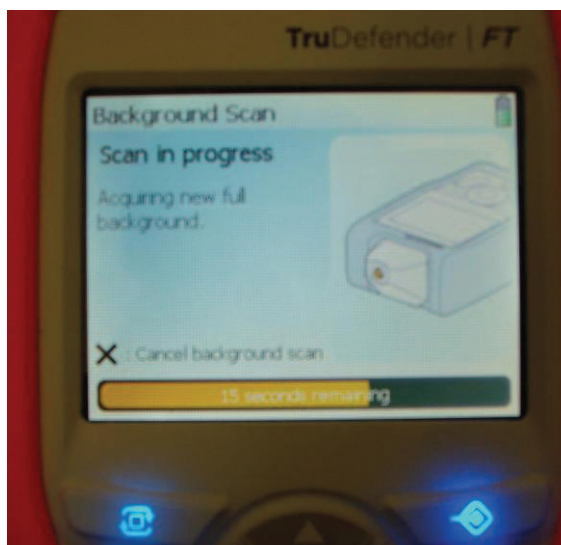


Obrázek 28: *Sample crusher – přítlačný mechanismus na vzorky pro zajištění homogenního tlaku a získání lepšího spektra*

2.3.1 Technické parametry přístroje FT IR

| | |
|-----------------------|---|
| Hmotnost přístroje: | 1,3 kg v provozuschopném stavu včetně baterie |
| Provozní teploty: | - 25 až + 40 °C |
| Příslušenství: | AC adaptéry, baterie, sample crusher, čtečka paměťové karty, paměťová karta, akumulátorová karta, vzorkovací tyčinky, pipetky, kovové špachtle, hadřík, alkohol |
| Spektrální rozsah: | 4000 – 650 cm ⁻¹ |
| Optika ATR | diamantový krystal |
| Spektrální rozlišení: | 4 cm ⁻¹ |
| Jazyková kombinace | angličtina, arabština, čínština, japonština [27]. |

2.3.2. Postup měření – skenování



Obrázek 29: Komunikace přístroje s uživatelem při snímání kontrolního spektra pozadí

Možnosti analýzy vzorků pomocí hlavice se vzorkovacím ATR krystalem jsou popsány v návodu přístroje následovně:

Jedná-li se o kapalinu, je možné buď hlavici se vzorkovacím ATR do kapaliny přímo ponořit nebo nanést kapičku vzorku pomocí pipety či tampónu na vzorkovací ATR krystal. Jako varianta je v návodě nabízena analýza kapičky tekutiny na špejli s vatou, která se přitiskne na vzorkovací ATR krystal. Na špejli s vatou je možno připravit stejným způsobem k měření také pastovitý vzorek. Jedná-li se o jemný prášek, je možné buď hlavici se vzorkovacím ATR přitisknout co nejsilněji do vzorku nebo použít k získání dobrých výsledků Sample Crusher – přitlačný mechanismus na vzorky pro zajištění homogenního tlaku a získání lepšího spektra. Vlastní měření vzorku pak začíná kontrolou čistoty ATR plošky diamantového krystalu a snímáním kontrolního spektra pozadí. Poté je možno dle charakteru vzorku zvolit způsob nanesení vzorku na hlavici se vzorkovacím ATR a změřit vlastní spektra vzorku. Ovládání přístroje je velmi intuitivní a přístroj vždy ukazuje na displeji prováděnou činnost. V závislosti na vlastnostech vzorku a kvalitě infračerveného spektra přístroj sám určuje počet skenů a délku měření. Pokud uživatel chce, může tuto možnost nastavit i ručně. Při použití Sample crusheru je předpoklad, že přístroj bude na něj postaven; proto se jedním tlačítkem nabízí možnost převrácení displeje o 180°, aby obsluha mohla pohodlně naměřené údaje vyhodnotit [27].

2.3.3. Interpretace naskenovaných výsledků

Jak již bylo popsáno výše, přístroj samostatně provede pomocí inteligentních algoritmů vyhodnocení vzorku a uživateli nabídne hotovou zprávu (report) o měření, ve které pomocí barev informuje uživatele o výsledku analýzy. Uživateli se zobrazí čtyři druhy barevných reportů:

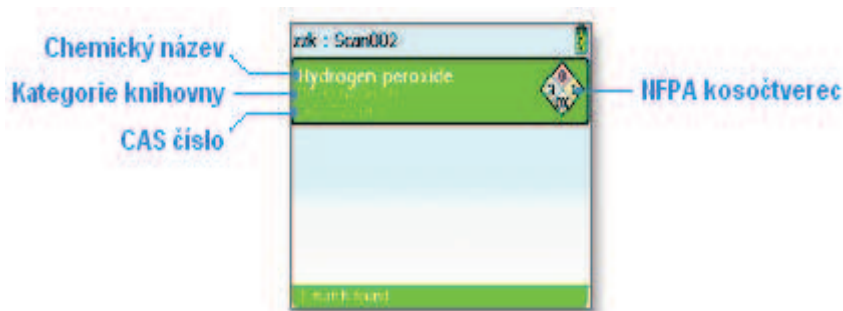
- 1) zelený – vyhodnocovací software přístroje našel jeden nebo více shod sejmutého spektra s knihovnou
- 2) modrý – software přístroje použil metodu skládání spekter - vytvoření modelového spektra a vyhodnotil vzorek jako směsné spektrum více látek z knihovny, popřípadě jako čistou látku a směsné spektrum dalších látek (procentuální údaj u jednotlivých látek značí podíl těchto látek na vytvoření modelu směsného spektra, procentuální údaj

u komponenty značí množství informace, které toto spektrum vyčerpalo z naměřeného spektra (není vždy 100 %)

- 3) žlutý – software přístroje shodu v knihovně nenalezl, avšak na základě vysoké podobnosti spekter nabídl látku podobnou, kterou obsahuje jeho knihovna.
- 4) červený – látku nebylo možno identifikovat buď pro nedostatečnou intenzitu spektra, nebo z důvodu nenalezení shody s knihovnou.

Výhodná je možnost uložení naskenovaných spekter do knihovny

2.3.4. Detailní zobrazení naskenovaného výsledku



Obrázek 30: Zobrazení výsledku měření

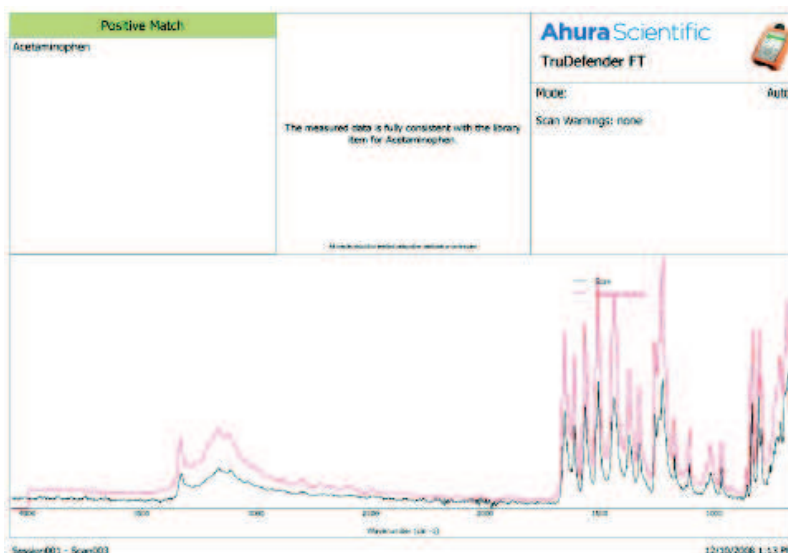
- 1) Chemický název: název identifikované chemické látky
- 2) Kategorie knihovny: seznam kategorií pro identifikaci chemické látky
- 3) CAS (Chemical Abstracts Service) číslo: mezinárodní číselné chemické pojmenování a kategorizace chemické látky
- 4) NFPA kosočtverec, označovaný jako „diamant“ podle standardu NFPA 704 nastaveném americkým National Fire Protection Association poskytuje záchranářům důležité informace o použité chemikálii (pro bezpečnost uživatelů) a slouží k rychlému a snadnému identifikování rizikových a nebezpečných látek.

Čtyři pole kosočtverce jsou typicky barevně kódovány:

- a. **modrá** - úroveň ohrožení zdraví
- b. **červená** – hořlavost
- c. **žlutá** - chemická reaktivita
- d. **bílá** - speciální kódy pro jednotlivá rizika

Zdraví, hořlavost a reaktivita jsou stanoveny na stupnici od 0 (bezpečná látka) po 4 (riziková látka) [27].

Jak již bylo zmíněno v předchozím textu, je uložená data možno vytisknout nebo přenést do počítače prostřednictvím paměťové karty ve formě reportu, ve kterém je výsledek analýzy a referenční spektrum ve formátu obrázku. Přístroj umožňuje také vyexportovat jen samotné spektrum vzorku a spektrum pozadí ve formátu grams (*.spc) textového souboru, nebo reachback – pro firemní podporu dodavatelem. Nevýhodou je, že dodavatel k přístroji nedodává žádný software pro interpretaci / analýzu spekter, neboť předpokládá čistě terénní využití přístroje.

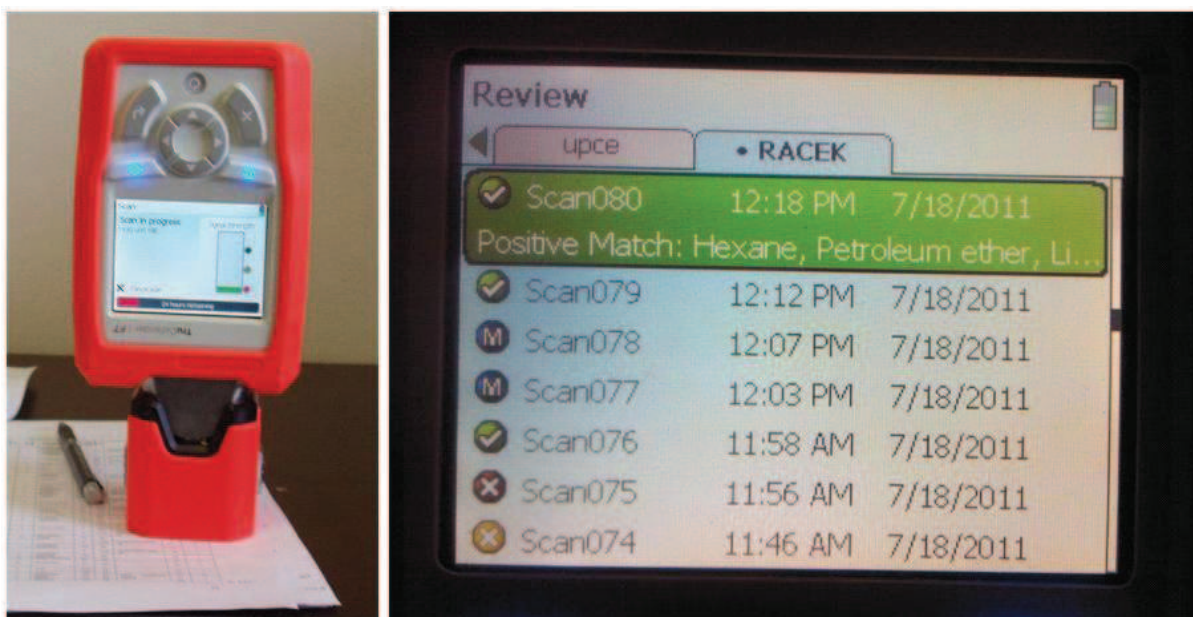


Obrázek 31: Ukázka naměřeného spektra

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Příprava vzorků

Jako testovací vzorky byly použity neznámé sloučeniny z nálezu ve sklepních prostorách základní školy. Přepravka obsahovala 68 neznámých látek, které se nacházely v plastických bednách v poměrně velkém množství v neporušených obalech, převážně ve skleněných lahvích hnědé, bílé nebo zelené barvy, dále v plastových lahvích a igelitových obalech. Několik málo vzorků se nacházelo přímo ve vialkách. Většina obalů byla označena nápisem o jakou látku se jedná, ale balení nebylo původní (látky mohla být zaměněna za jinou neznámou látku), většina obalů byla zazátkována korkovou nebo skleněnou zátkou a obsah byl pouze například do jedné třetiny obalu. Jedná se o stejné chemické látky, které byly použity v diplomové práci Ing. Heleny Mičánkové, a proto bude možno v diskuzi porovnat vhodnost použití obou přístrojů [28].



Obrázek 32: Měření pomocí přítlačného nástavce a ukázka přehledu měření v přístroji

3.2 Metodika snímání infračervených spekter vzorků přístrojem True Defender

Malé množství vzorku bylo vždy odebráno z původního obalu a připraveno pro měření přístrojem True Defender. Podle skupenství vzorku (kapalina nebo pevná látka) byl zvolen způsob snímání spektra. Při snímání spekter byl použit také přítlačný nástavec Sample crusher. Před měřením vzorků pro potřeby této diplomové práce byly vyzkoušeny všechny možnosti měření vzorků, které jsou uvedené v kapitole 2.3.2 tj. popsané v návodu výrobce. V závislosti na provedených pokusech byly pro měření spekter v této práci nakonec použity následující dvě metody:

Kapalné vzorky byly pomocí jednorázové pipety nakápnuty na hlavici se vzorkovacím ATR. Další metody uvedené v kapitole 2.3.2 popisují, že je možné ponořit hlavici se vzorkovacím ATR přímo do kapalné látky, avšak intenzita spektra není tímto měřením ovlivněna – měření probíhá v tenké povrchové vrstvě kapaliny. Ponoření by připadalo v úvahu v podmínkách u zásahu, případně u velmi těkavých látek, kdy dochází díky odpařování k rychlému snižování vrstvy na měřicí ploše ATR krystalu. Vzniklý problém lze jednoduše odstranit snímáním spektra kapaliny nalité přímo do nástavce Sample crusheru – v našem případě toho však nebylo zapotřebí.

Pevné látky byly analyzovány vždy po nanesení vzorku do nástavce Sample crusher pro dosažení rovnoměrného přtlaku. Na příkladu asi 5 vzorků bylo zjištěno, že přítlačování látky bez nástavce nevede k získání dobrých infračervených spekter, které by přístroj spolehlivě vyhodnotil, a proto byl nástavec Sample crusher raději použit k sejmutí všech spekter pevných látek – nástavec je upraven tak, že při přítlačení rozmělní vzorek (pokud má hrubší zrnitost) a také jej mírně homogenizuje.

3.3 Metodika snímání Ramanových spekter vzorků přístrojem First Defender

Protože v diskuzní a výsledkové části práce je zahrnuto porovnání výsledků měření mobilního Ramanova spektrometru s infračerveným spektrometrem je vhodné na tomto místě zmínit základní způsoby snímání Ramanových spekter vzorků tímto přístrojem které prováděla Ing. Mičánková ve své diplomové práci [28]:

Pro snímání Ramanových spekter je k excitaci molekul použit laser, kterým by se neznámé látky měly měřit velmi opatrně (od nejnižší nastavitelné energie po nejvyšší), popřípadě nastavit zpoždění měření a vzdálit se od přístroje z důvodu rizika iniciace exploze v případě, že se jedná o látku nestabilní.

Ke snímání Ramanových spekter vzorků externím způsobem, kdy chemická látka zůstává v původním obalu, nebo je rozptýlena na ploše, je použita snímací hlava s optickým výstupem, umístěná na vrcholu přístroje. V tomto případě je nejvyšší intenzita excitujícího laserového záření přibližně 18 mm před optickým výstupem umístěným v přední části přístroje. V případě, že je třeba měřit tenkou vrstvu látky, lze použít nástavec (kónický štít), který se jednoduše a lehce připevní na optický výstup. Poté lze se snímací hlavou identifikovat např. chemické látky ve slabostěnné nádobě (3 mm a slabší). Příklady: PET lahve, čiré skleněné lahve, čiré plastové sáčky, také kaluže kapaliny o hloubce minimálně 5 mm.

Měření nelze uskutečnit přes neprůhledné nádoby jako např. silnostěnné plastové nádoby, kanystry, polystyrenové šálky apod.- snímání spekter těchto látek přes tak silné obaly není možné. Proto je nutno vzorek umístit do vialky z borosilikátového skla o objemu 4 ml, kterou vložíme do interního vzorkovacího prostoru. Při měření je třeba pamatovat na skutečnost, že vlastní měření probíhá u dna vialky (nesmí být nevhodně umístěny samolepky /popisky vzorků) a se vzorkem je vhodné během analýzy pohybovat, jedná-li se o nehomogenní strukturu.

3.4 Příprava směsných vzorků pro spektrometry

Protože podle propagačních materiálů a manuálů je pomocí unikátního software Decision EngineTM firmy Ahura Scientifics schopen ramanův i infračervený spektrometr samostatně vyhodnotit nejen přítomnost čistých látek ale i směsí látek v naměřeném spektru, byla pro ověření funkčnosti tohoto software připravena také řada směsných vzorků. Před analýzou směsi byly nejprve vždy změřeny jednotlivé čisté složky a poté jejich směs. Pro přesné namíchání poměrů kapalných vzorků byly použity skleněné pipety s pipetovacím balónkem. Objemové díly směsi pevných látek byly namíchány pomocí dvou malých 2 ml vialek, které byly vždy naplněny čistou látkou až po okraj a poté byla směs obou látek homogenizována protřepáním v 10 ml vialce. Kyselina pikrová byla navážena na laboratorních analytických vahách v chemické laboratoři Školícího střediska HZS JmK Tišnov. Pro ověření identifikace směsi je v diskuzní a výsledkové části práce je zahrnuto porovnání výsledků měření mobilního Ramanova i infračerveného spektrometru s následným komentářem.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Identifikace neznámých látek

Po provedení snímání spektra a automatickém vyhodnocení byly výsledky nabídnuté přístrojem v reportu - protokolu o měření - srovnány se skutečností následujícím způsobem: V případě, že přístroj látku identifikoval správně, byla shoda vyznačena do tabulky výsledků písmenem I, pokud přístroj látku neidentifikoval, byla neshoda vyznačena písmenem N. Byla-li látka identifikována nesprávně, bylo měření označeno písmenem F a v případě neúspěšného snímání spektra písmenkem X.

Pro porovnání efektivnosti měření byla zaznamenána délka registrace infračerveného spektra (délku určuje software přístroje automaticky na základě intenzity infračerveného spektra, je však možné ji nastavit i ručně) a shoda naměřeného spektra s knihovnou. Vzorky, jejichž obaly nebylo možno otevřít, nebyly analyzovány

Tabulka 3: Výsledky měření vzorků přístrojem True Defender

| č. měř. (reportu) | Označení na obalu/látka | Měření přístrojem ¹⁾ | | | | | Poznámka | č. vzorku | Skutečnost ²⁾ |
|----------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------|---|-------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------|--------------------------|
| | | Použit přítlak | Výho- dnocení | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Doba měření (s) | | | |
| 3 | polystyren etalon | A | z | polystyren | 100 | 0 | | 1 | I |
| 4 | ethylacetát | N | z | ethylacetát | | | | 2 | I |
| 5 | uhlíčan sodný | A | č | žádná shoda | | 50 | | 3 | N |
| 33 | dusičnan draselný | A | z | dusičnan draselný | 100 | 0 | | 4 | I |
| 34 | sádrovec | A | z | sádrovec | | 300 | | 5 | I |
| 35 | škrob | A | z | více výsledků (látky obsahující škrob) | 100 | 0 | | 6 | I |
| | síra | A | | nenaměřeno | | >420 | | 7 | x |
| 37 | dusičnan stříbrný | A | ž | dusičnan olovnatý | 50 | 0 | | 8 | N |
| 36 | naftalen | A | z | naftalen | 100 | 0 | | 9 | I |
| | hydroxid vápenatý | A | | nenaměřeno | | >420 | | 10 | x |
| 38 | dusičnan sodný | A | z | dusičnan sodný | 100 | 10 | | 11 | I |
| 39 | polyethylen | A | z | vyšší alkan, parafin | 0 | 300 | našlo i halogenované alkan | 12 | N |
| 40 | kyselina citronová | A | č | žádná shoda | | 0 | | 13 | N |
| 42 | oxid vápenatý | A | m | směs 70% (60% | 30 | 0 | | 14 | I |

| č. měř. (reportu) | Označení na obalu/látka | Měření přístrojem ¹⁾ | | | | | Poznámka | č. vzorku | Skutečnost ²⁾ |
|----------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------|--|-------------------------|-----------------------|---|-----------|--------------------------|
| | | Použit přítlak | Vyho- dnocení | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Doba měření (s) | | | |
| | | | | CaCO ₃ , 9%(NH ₄) ₂ SO ₄ ,1% sod. sůl kys. akrylove) | | | | | |
| 43 | chlorid litný monohydr. | A | m | směs chloridů a chlorečnanů ve vodě | 0 | 0 | vodný roztok nasycený | 15 | N |
| | neznámá látka | A | | nenaměřeno | | >420 | | 16 | x |
| 49 | chroman draselný | A | z | 2 látky chroman a manganistan draselný | 100 | 0 | zcela odlišné látky, nutné porovnat vlastnosti | 17 | N |
| 50 | dusičnan barnatý | A | z | dusičnan barnatý | 100 | 0 | | 18 | I |
| 48 | hasicí prášek | A | č | žádná shoda | 0 | 0 | | 19 | N |
| 44 | Ibumax | A | z | Ibuprofen | 100 | 0 | | 20 | I |
| 45 | cukr | A | z | Sacharóza | 100 | 0 | | 21 | I |
| 46 | bezv.uhlič.sodn ý | A | ž | uhličitan sodný | 50 | 0 | porovnat s měřením č. 5 | 22 | I |
| 6 | ethanol | N | z | ethanol | 100 | 0 | | 23 | I |
| 7 | petrolether | N | m | směs 93% (73% lehké uhlovodíky- petrolether, 16% minerální rozpoštědla a náhražky xylenu, 4% citrusový olejovový čistič) | 73 | 0 | | 24 | I |
| 8 | olej slunečnicový | N | z | slunečnicový olej | 100 | 0 | nabídnuo více r. olejů | 25 | I |
| 9 | petrolej | N | z | kerosen | 100 | 0 | více ropných látek | 26 | I |
| 10 | xylen | N | m | směs 95% (87% xylen, 8% ethylbenzylamin) | 87 | 0 | | 27 | I |
| 11 | benzen | N | z | benzen | 100 | 0 | | 28 | I |
| 12 | aceton | N | z | aceton | 100 | 0 | | 29 | I |
| 13 | ethylacetát | N | z | ethylacetát | 100 | 0 | | 30 | I |
| 14 | kyselina sírová | N | č | žádná shoda | 0 | 0 | | 31 | N |
| 15 | kyselina dusičná | N | č | žádná shoda | 0 | 0 | | 32 | N |
| 16 | glycerin | N | m | směs 96% (95% glycerin, 1% voda) | 95 | 0 | | 33 | I |
| 18 | diethylether | N | ž | ethylen glykol diethyl ether | 50 | 3 | | 34 | N |
| 19 | formaldehyd roztok | N | z | formaldehyd roztok | 100 | 5 | | 35 | I |
| 20 | persteril | N | č | žádná shoda | 0 | 0 | | 36 | N |
| 21 | kyselina octová | N | z | kyselina octová | 100 | 5 | | 37 | I |
| 22 | peroxid vodíku 30% | N | ž | voda | 70 | 0 | | 38 | N |
| 51 | NL č.7 | A | č | žádná shoda | 0 | 0 | | 39 | N |
| 52 | NL č.8 | A | ž | nebělená mouka | 50 | 10 | | 40 | N |
| 53 | NL č.9 | A | ž | uhličitan sodný | 50 | 5 | | 41 | N |
| 54 | NL č.6 | A | m | směs 75% (59% uhličitan vápenatý, 15% hexafluorozirkonát amonný, 2% sulfurylchlorid) | | 5 | | 42 | N |
| 47 | polystyren granule č. | A | z | polystyren | 100 | 10 | | 43 | I |
| 55 | polystyren granule z. | A | z | polystyren | 100 | 20 | | 44 | I |
| 56 | laktóza | A | z | a-Laktóza monohydrát | 100 | 5 | | 45 | I |
| 57 | škrob kukuřičný | A | z | kukuřičný škrob | 100 | 5 | nabídnuo více škrob. Látek | 46 | I |
| 24 | olej lněný | N | ž | lněný olej | 50 | 6 | | 47 | I |
| 58 | síran amonný | A | z | síran amonný | 100 | 8 | | 48 | I |
| 59 | uhličitan vápenatý | A | m | směs 78% (73% CaCO ₃ , 5% (NH ₄) ₂ SO ₄) | 73 | 6 | | 49 | I |
| | krystal. síra | A | | nenaměřeno | | >420 | | 50 | x |
| 60 | síran zinečnatý | A | m | směs 92% (63% ZnSO ₄ , 29% | 63 | 0 | | 51 | I |

| č. měř. (reportu) | Označení na obalu/látka | Měření přístrojem ¹⁾ | | | | | Poznámka | č. vzorku | Skutečnost ²⁾ |
|----------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------|--|-------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------|--------------------------|
| | | Použit přítlač | Vyhod- nocení | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Doba měření (s) | | | |
| | | | | MgSO ₄ *7H ₂ O) | | | | | |
| 61 | hydroxid vápenatý | A | č | žádná shoda | 0 | 8 | | 52 | N |
| 62 | parafin | A | z | parafin | 100 | 7 | nabídnuo více vyšších alkanů | 53 | I |
| 63 | síran hlitino- draselný | A | č | žádná shoda | 0 | 0 | | 54 | N |
| 64 | čištěný parafin | A | z | parafin | 100 | 10 | nabídnuo více vyšších alkanů | 55 | I |
| 65 | D-galaktosa | A | č | žádná shoda | 0 | 0 | sil. mol. sig. | 56 | N |
| 66 | chlorid železitý | A | č | žádná shoda | 0 | 15 | | 57 | N |
| 67 | vápenec | A | z | uhličitan vápenatý | 100 | 7 | | 58 | I |
| 69 | IMKOP č.13 | N | z | 2-methoxyethanol | 100 | 3 | | 59 | I |
| 70 | IMKOP č.14 | N | z | m-toluidin | 100 | 6 | | 60 | I |
| 71 | IMKOP č.15 | A | z | dušičnan amonný | 100 | | | 61 | I |
| 72 | IMKOP č.16 | N | m | směs 75% (71% chorbenzen, 2% dibenzyl amin, 1% phenethylamin) | 71 | 0 | | 62 | I |
| 73 | IMKOP č.17 | A | ž | siřičitan sodný | 50 | 10 | | 63 | N |
| 74 | IMKOP č.18 | A | ž | chlorečnan sodný, akrylonitril | 0 | 15 | 10 scanu nastaveno ručně | 64 | N |
| 68 | oxid zinečnatý | A | č | žádná shoda | 0 | 15 | | 65 | N |
| 30 | akrylonitril | N | z | akrylonitril | 100 | 2 | | 66 | I |

Poznámky k tabulce:

Látky které jsou v tabulce vícekrát se v souboru nacházely v různých obalech, popř. čistotě (viz polystyren).

1) Poznámka k způsobu měření a vyhodnocení přístrojem:

Použit přítlačný nástavec na ATR Sample crusher

A – ano – většinou pevné vzorky

N – ne – většinou kapalné vzorky

vyhodnocení přístrojem – dle reportu:

z - zeleně identifikována spolehlivě 1 nebo více látek

m - modře identifikována směs (komponenty vypsány)

ž - žlutě látka nebyla v knihovně nalezena, ale nalezena podobná látka

č - červeně přístroj látku není schopen identifikovat

Shoda s knihovnou – jestliže přístroj identifikoval pouze kationt/aniont bylo sníženo o polovinu podílu látky

2) Porovnání výsledků přístroje se skutečností:

I – Identifikace,

N – látka nebyla nalezena v knihovně – nebyla identifikována

F – falešné výsledky

X – přístroj nebyl schopen registrovat infračervené spektrum látky v čase kratším než 7,5 minuty nebo nebyl schopen změřit vzorek pro slabý signál.

4.2 Vyhodnocení identifikace neznámých látek

Tabulka 4: Přehled provedených měření a úspěšnosti měření vzorků

| Způsob měření | Počet měření | Počet neúspěšných měření | Počet úspěšných měření | Podíl úspěšných měření (%) | Průměrná shoda s knihovnou (%) | Průměrná doba měření (s) |
|--|--------------|--------------------------|------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| S přitlačným nástavcem (pevné látky) | 44 | 4 | 40 | 90,9 | 57,9 | 20,5 |
| Bez přitlačného nástavce (kapalné látky) | 22 | 0 | 22 | 100 | 72,5 | 1,4 |
| Celkem | 66 | 4 | 62 | 93,9 | 63,1 | 13,7 |

Po provedení měření bylo provedeno rozdělení měření podle počtu úspěšných a neúspěšných měření a zpracován přehled o úspěšnosti identifikace látek přístrojem. Jak již bylo řečeno z možností snímání vzorku přístrojem byly vybrány dva základní způsoby a to měření s přitlačným nástavcem a bez použití tohoto nástavce. Jako další možnost bylo prověřeno snímání spektra kapaliny z látkou nasyceného vatového tampónu, které se příliš neosvědčilo – nebylo možno získat reprodukovatelné výsledky, záleželo na nasycenosti tampónu a na viskozitě látky. Bezpochyby je vhodné pomocí tampónu nanášet na měřicí plošku ATR pastovité látky, které lze takto dobře rozetřít – v našem případě takovýto vzorek nebyl žádný.

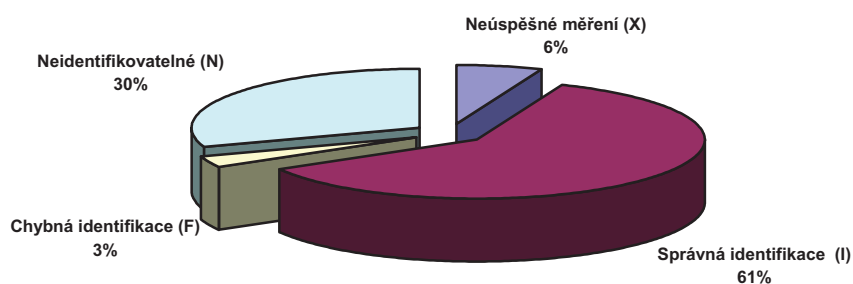
Na základě získaných dat bylo provedeno porovnání úspěšnosti měření. Výsledky jsou shrnuty dále.

4.3 Porovnání úspěšnosti identifikace vzorků a jejich vyhodnocení

Pro porovnání měření vzorků bylo použito obdobných kritérií, jako v práci Ing. Heleny Mičánkové vycházejících z porovnání úspěšných měření z hlediska počtu správně identifikovaných vzorků, délky měření a kvality získaného spektra (míra shody spektra s knihovnou). Tato kritéria jsou vzájemně porovnávána v následujících tabulkách:

Tabulka 5: Úspěšnost měření vzorků

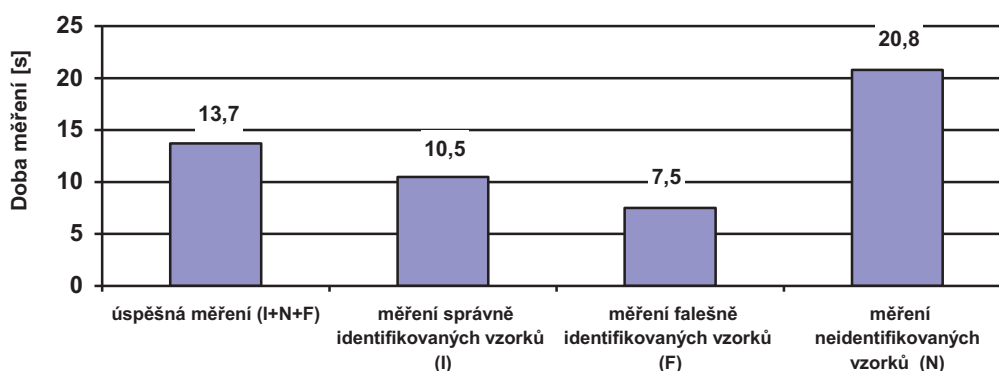
| | počet | podíl v % |
|--|-----------|---------------|
| měření vzorků - neúspěšných (X) | 4 | 6,06 |
| měření správně identifikovaných vzorků (I) | 40 | 60,61 |
| měření falešně identifikovaných vzorků (F) | 2 | 3,03 |
| měření neidentifikovaných vzorků (N) | 20 | 30,30 |
| celkový počet měření | 66 | 100,00 |



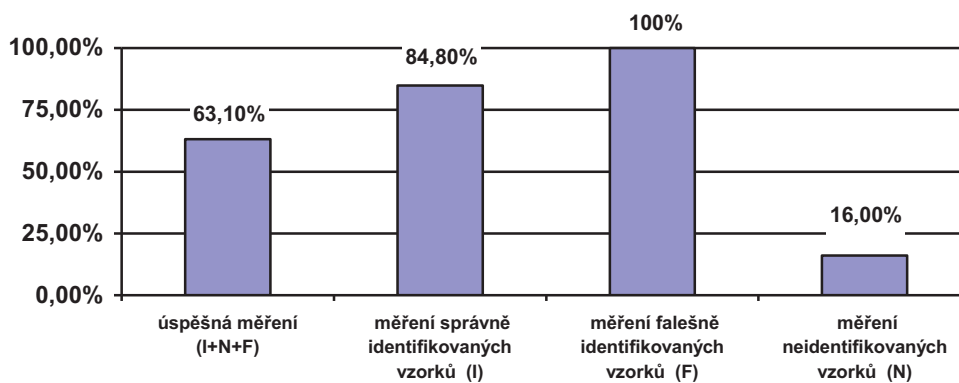
Graf 1: Porovnání úspěšnosti měření vzorků

Tabulka 6: Rychlost měření vzorků a kvalita získaných spekter

| | průměrný čas (s) | průměrná shoda s knihovnou (%) |
|--|------------------|--------------------------------|
| měření vzorků - úspěšných (I+N+F) | 13,7 | 63,1 |
| měření správně identifikovaných vzorků (I) | 10,5 | 84,8 |
| měření falešně identifikovaných vzorků (F) | 7,5 | 100,0 |
| měření neidentifikovaných vzorků (N) | 20,8 | 16,0 |



Graf 2: Porovnání rychlosti měření vzorků (sekundy)



Graf 3: Porovnání kvality naměřených spekter při měření vzorků

4.4 Porovnání úspěšnosti identifikace látek mobilním Ramanovým spektrometrem a infračerveným spektrometrem.

Pro porovnání úspěšnosti identifikace neznámých látek pomocí mobilních spektrometrů – Ramanova a infračerveného - byla sestavena tabulka porovnávající výsledky měření oběma přístroji a vzájemné rozdíly.

Tabulka 7: Porovnání identifikace látek mobilním Ramanovým a infračerveným spektrometrem

| č. vzorku | Označení na obalu/látka | Infračervený spektrometr (FTIR) | | | | | Ramanův spektrometr | | | | | Kombinace ³⁾ |
|-----------|-------------------------|---------------------------------|---------------------|---|-------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---|-------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | |
| 1 | polystyren etalon | 3 | z | polystyren | 100 | I | 1 | z | polystyren | 100 | I | V |
| 2 | ethylacetát | 4 | z | ethylacetát | | I | 3 | z | Ethylacetát | 100 | I | V |
| 3 | uhličitán sodný | 5 | č | žádná shoda | | N | 5 | z | hexahydrát dusičnanu hořečnatého | 58 | F | X |
| 4 | dusičnan draselný | 33 | z | dusičnan draselný | 100 | I | 7 | z | dusičnan draselný | 81 | I | V |
| 5 | sádrovec | 34 | z | sádrovec | | I | 8 | z | Sádrovec | 100 | I | V |
| 6 | škrob | 35 | z | více výsledků (látky obs. škrob) | 100 | I | 9 | z | Škrob | 27 | I | V |
| 7 | síra | | | nenaměřeno | | x | 11 | z | Síra | 86 | I | R |
| 8 | dusičnan stříbrný | 37 | ž | dusičnan olovnatý | 50 | N | 13 | z | dusičnan stříbrný | 47 | I | R |
| 9 | naftalen | 36 | z | naftalen | 100 | I | 14 | z | Naftalen | 8 | I | V |
| 10 | hydroxid vápenatý | | | nenaměřeno | | x | 16 | z | chlorid antimonný | 58 | F | X |
| 11 | dusičnan sodný | 38 | z | dusičnan sodný | 100 | I | 18 | z | dusičnan sodný | 100 | I | V |
| 12 | polyethylen | 39 | z | vyšší alkany, parafin | 0 | N | 19 | č | žádná shoda | 0 | N | X |
| 13 | kyselina citronová | 40 | č | žádná shoda | | N | 21 | z | kyselina citronová | 100 | I | R |
| 14 | oxid vápenatý | 42 | m | směs 70% (60% CaCO ₃ , 9%(NH ₄) ₂ SO ₄ ,1% sod. sůl kys. akrylove) | 30 | N | 23 | z | uhličitán vápenatý | 100 | I | V |
| 15 | chlorid litný monohydr. | 43 | m | směs chloridů a chlorečnanů ve vodě | 0 | N | 24 | č | žádný zápis | 0 | N | X |
| 16 | neznámá látka | | | nenaměřeno | | x | 25 | z | křemenný písek | 73 | I | R |
| 17 | chroman draselný | 49 | z | 2 látky chroman a manganistan draselný | 100 | N | 26 | z | chroman draselný | 100 | I | R |
| 18 | dusičnan barnatý | 50 | z | dusičnan barnatý | 100 | I | 27 | z | dusičnan barnatý | 100 | I | V |
| 19 | hasicí prášek | 48 | č | žádná shoda | 0 | N | 28 | m | síran amonný | 85 | I | R |
| 20 | Ibumax | 44 | z | Ibuprofen | 100 | I | 29 | m | Ibuprofen | 71 | I | V |
| 21 | cukr | 45 | z | Sacharóza | 100 | I | 150 | z | Cukr | 100 | N | IR |
| 22 | bezv.uhlič.sodný | 46 | ž | uhličitán sodný | 50 | I | 32 | z | 58% dusičnan lithný, 39% dusičnan sodný | 39 | I | V |
| 23 | ethanol | 6 | z | ethanol | 100 | I | 33 | z | Ethanol | 100 | I | V |
| 24 | petrolether | 7 | m | směs 93% (73% lehké uhlovodíky-petrolether, 16% minerální rozpoštědla a náhražky xylenu, 4% citrusový olejovový čistič) | 73 | I | 35 | m | Ethanol | 65 | N | IR |
| 25 | olej slunečnicový | 8 | z | slunečnicový olej | 100 | I | 36 | z | arašídový olej | 19 | F | IR |
| 26 | petrolej | 9 | z | kerosen | 100 | I | 37 | z | Raid | 100 | I | V |
| 27 | xylén | 10 | m | směs 95% (87% xylén, 8% ethylbenzylamin) | 87 | I | 38 | m | Xylén | 79 | I | V |
| 28 | benzen | 11 | z | benzen | 100 | I | 40 | z | Benzen | 100 | I | V |
| 29 | aceton | 12 | z | aceton | 100 | I | 41 | z | Aceton | 76 | I | V |
| 30 | ethylacetát | 13 | z | ethylacetát | 100 | I | 43 | z | Ethylacetát | 100 | I | V |
| 31 | kyselina sírová | 14 | č | žádná shoda | 0 | N | 45 | m | kyselina sírová 75% | 74 | I | R |
| 32 | kyselina dusičná | 15 | č | žádná shoda | 0 | N | 47 | m | kyselina dusičná | 69 | I | R |
| 33 | glycerin | 16 | m | směs 96% (95% glycerin, 1% voda) | 95 | I | 49 | z | glycerin | 57 | I | V |
| 34 | diethylether | 18 | ž | ethylen glykol diethyl ether | 50 | N | 51 | z | diethyl ether | 100 | I | R |
| 35 | formaldehyd roztok | 19 | z | formaldehyd roztok | 100 | I | 52 | z | formaldehyd roztok | 100 | I | V |
| 36 | persteril | 20 | č | žádná shoda | 0 | N | 53 | m | kyselina octová | 58 | I | R |

| č. vzorku | Označení na obalu/látka | Infračervený spektrometr (FTIR) | | | | | Ramanův spektrometr | | | | | Kombinace ³⁾ |
|-----------|-------------------------|---------------------------------|---------------------|--|-------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | |
| 37 | kyselina octová | 21 | z | kyselina octová | 100 | I | 55 | z | kyselina octová | 100 | I | V |
| 38 | peroxid vodíku 30% | 22 | ž | voda | 70 | N | 58 | z | peroxid vodíku | 100 | I | R |
| 39 | NL č.7 | 51 | č | žádná shoda | 0 | N | 64 | č | žádný zápis | 0 | N | X |
| 40 | NL č.8 | 52 | ž | nebělená mouka | 50 | N | 65 | z | bílá kukuřičná moučka | 27 | I | R |
| 41 | NL č.9 | 53 | ž | uhličitan sodný | 50 | N | 67 | m | uhličitan barnatý | 42 | I | R |
| 42 | NL č.6 | 54 | m | směs 75% (59% uhličitan vápenatý, 15% hexafluorozirkonát amonný, 2% surfurylchlorid) | | N | 68 | m | uhličitan vápenatý | 60 | I | V |
| 43 | polystyren granule č. | 47 | z | polystyren | 100 | I | 71 | z | Polystyren | 11 | I | V |
| 44 | polystyren granule z. | 55 | z | polystyren | 100 | I | 73 | z | Polystyren | 36 | I | V |
| 45 | laktoza | 56 | z | a-Laktoza monohydrát | 100 | I | 75 | z | Laktoza | 100 | I | V |
| 46 | škrob kukuřičný | 57 | z | kukuřičný škrob | 100 | I | 77 | z | bramborový škrob | 27 | I | V |
| 47 | olej lněný | 24 | ž | lněný olej | 50 | I | 78 | z | lněný olej | 100 | I | V |
| 48 | síran amonný | 58 | z | síran amonný | 100 | I | 80 | m | síran amonný | 81 | I | V |
| 49 | uhličitan vápenatý | 59 | m | směs 78% (73% CaCO ₃ , 5% (NH ₄) ₂ SO ₄) | 73 | I | 83 | č | žádná shoda | 0 | N | IR |
| 50 | krystal. síra | | | nenaměřeno | | x | 88 | z | krystal.síra | 100 | I | R |
| 51 | síran zinečnatý | 60 | m | směs 92% (63% ZnSO ₄ , 29% MgSO ₄ *7H ₂ O) | 63 | I | 90 | m | míx potas.síran | 51 | I | V |
| 52 | hydroxid vápenatý | 61 | č | žádná shoda | 0 | N | 93 | m | phosp.pentachloride | 46 | F | X |
| 53 | parafin | 62 | z | parafin | 100 | I | 94 | z | Parafin | 17 | I | V |
| 54 | síran hlinito-draselný | 63 | č | žádná shoda | 0 | N | 95 | z | síran hlinito-draselný | 64 | I | R |
| 55 | čištěný parafin | 64 | z | parafin | 100 | I | 96 | č | žádná shoda | 0 | N | IR |
| 56 | D-galaktosa | 65 | č | žádná shoda | 0 | N | 98 | č | žádný zápis | 0 | N | X |
| 57 | chlorid železitý | 66 | č | žádná shoda | 0 | N | 99 | m | fluorid vápenatý | 46 | N | X |
| 58 | vápenec | 67 | z | uhličitan vápenatý | 100 | I | 101 | | uhličitan vápenatý | 100 | I | V |
| 59 | IMKOP č.13 | 69 | z | 2-methoxyethanol | 100 | I | 103 | z | 2-methoxyethanol | 100 | I | V |
| 60 | IMKOP č.14 | 70 | z | m-toluidin | 100 | I | 105 | z | m-Toluidin | 100 | I | V |
| 61 | IMKOP č.15 | 71 | z | dušičnan amonný | 100 | I | 106 | z | dušičnan amonný | 100 | I | V |
| 62 | IMKOP č.16 | 72 | m | směs 75% (71% chlorbenzen, 2% dibenzyl amin, 1% phenethylamin) | 71 | I | 107 | m | chlorbenzen | 73 | I | V |
| 63 | IMKOP č.17 | 73 | ž | siřičitan sodný | 50 | N | 108 | z | siřičitan sodný | 100 | I | R |
| 64 | IMKOP č.18 | 74 | ž | chlorečnan sodný, akrylonitril | 0 | N | 109 | z | krystal.síra | 88 | I | R |
| 65 | oxid zinečnatý | 68 | č | žádná shoda | 0 | N | 143 | m | Chloropicrin | 66 | F | X |
| 66 | akrylonitril | 30 | z | akrylonitril | 100 | I | 148 | z | Akrylonitril | 100 | I | V |

Poznámky k tabulce:

Byly porovnávány vzorky měřené přímo ve vialce Ramanovým spektrometrem s výjimkou vzorku č. 94, který byl měřen přímo.

1) Poznámka k způsobu měření a vyhodnocení přístrojem:

vyhodnocení přístrojem – dle reportu:

z - zeleně identifikována spolehlivě 1 nebo více látek

m - modře identifikována směs (komponenty vypsány)

ž - žlutě látka nebyla v knihovně nalezena, ale byla nalezena podobná látka (jen infračervený spektrometr)

č - červeně přístroj látku není schopen identifikovat

Shoda s knihovnou – jestliže přístroj identifikoval pouze kationt/aniont bylo sníženo o polovinu podílu látky

2) Porovnání výsledků přístroje se skutečností:

I – Identifikace,

N – látka nebyla nalezena v knihovně – nebyla identifikována

F – falešné výsledky

X – přístroj nebyl schopen sejmout infračervené spektrum látky v čase kratším než 7,5 minuty.

3) Porovnání přístrojů a identifikace látky:

V – Verifikace látky – látku oba přístroje

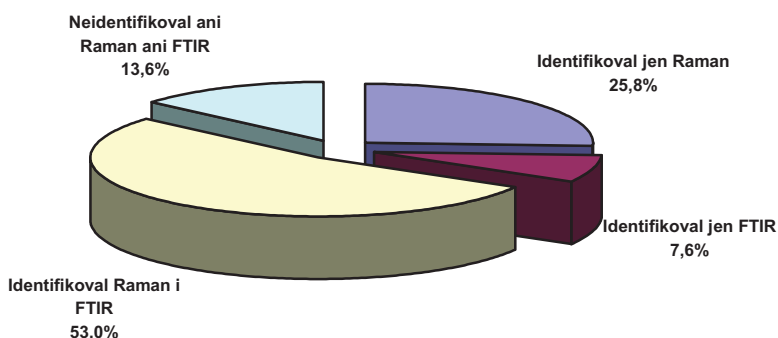
R – látku identifikoval jen Ramanův spektrometr

IR – látku identifikoval jen infračervený spektrometr

X – ani jeden přístroj nebyl schopen látku identifikovat

Tabulka číslo 8: Porovnání úspěšnosti mobilních spektrometrů při identifikaci vzorků

| | Počet vzorků | Podíl v % |
|--|--------------|-----------|
| Identifikoval jen Ramanův spektrometr | 17 | 25,8 |
| Identifikoval jen FTIR spektrometr | 5 | 7,6 |
| Identifikoval Ramanův i FTIR spektrometr | 35 | 53,0 |
| Neidentifikoval ani Ramanův ani FTIR spektrometr | 9 | 13,6 |



Graf 4: Porovnání úspěšnosti mobilních spektrometrů při identifikaci vzorků

Ze získaných výsledků lze dokázat, že kombinované použití obou spektrometrů k měření stejných vzorků výrazně zvýšilo pravděpodobnost identifikace vzorků z nalezeného souboru čistých látek.

4.4.1. Vyhodnocení kombinovaného využití mobilního Ramanova spektrometru a infračerveného spektrometru k identifikaci čistých látek.

Díky provedeným experimentálním zkouškám infračerveného spektrometru na reálných vzorcích byl získán soubor dat, které umožnily prověření možnosti identifikace neznámých látek z reálného nálezu souboru chemikálií Hasičským záchranným sborem pomocí tohoto mobilního přístroje. Vzhledem ke skutečnosti, že Ing. Mičánková ve své diplomové práci [28] prováděla analýzy prakticky totožného souboru vzorků otvírá se v této části práce jedinečná možnost porovnání identifikace souboru pevných a kapalných látek pomocí dvou miniaturizovaných

terénních spektrometrů. V experimentální části této práce byly proměřeny konkrétní látky z náhodného nálezu většího množství laboratorních chemikálií v původních obalech, které zaručovaly jistou míru prvotní identifikace druhu látky na základě popisků těchto obalů. Vzhledem k omezení obou metod byly na základě údajů na obalech vyloučeny takové látky, které by zkušená obsluha z měření oběma přístroji vyloučit měla tj. kovy v práškové i granulované formě. Autor této diplomové práce proměřil celkem 66 různých chemikálií pomocí infračerveného spektrometru a získané výsledky porovnal s identifikací stejných látek pomocí Ramanova spektrometru, které ve své diplomové práci provedla Ing. Mičánková. Celkem bylo použitím kombinace obou přístrojů identifikováno 57 látek tj. 86,4 % porovnávaných vzorků čistých látek.

Z výsledků porovnání je patrný výrazný přínos infračerveného spektrometru pro potvrzení části výsledků získaných pomocí Ramanova spektrometru. Měření bylo potvrzeno u 35 vzorků tj. 53 % měřených vzorků. Naopak nespornou výhodou Ramanova spektrometru zůstává možnost bezkontaktního měření vzorků přímým měřením přes obal, kdy bylo možno získat u více jak poloviny látek vyhodnotitelný výsledek, což v případě infračerveného spektrometru možné není.

Samotný Ramanův spektrometr First Defender (výrobce Ahura Scientific) byl z celkového množství 66 analyzovaných látek úspěšný při identifikaci v 52 případech, tj. v 78,8 % porovnávaných vzorků, ve dvou případech však ukázal nesmyslný výsledek. Je-li posuzována identifikace příslušných látek Ramanovým spektrometrem, je nutno si uvědomit, že přístroj není plně schopen identifikovat kromě plynů také některé biatomové molekuly s iontovými nebo iontově polárními vazbami (např. chlorid sodný), kovy a většinu nekovových prvků, vodu, bílkoviny a vysoce fluoreskující sloučeniny (zpravidla tmavé, silně barevné vzorky), kdy dochází k výraznému prodlužování doby snímání spektra [14].

FTIR spektrometr True Defender FT (výrobce Ahura Scientific) byl celkového množství 66 analyzovaných látek účinný v 40 měřeních, tj. v 60,6 %. Jelikož spektrometr, měřící v infračervené oblasti, je nabízen jako doplňkový přístroj pro identifikaci a verifikaci látek změřených pomocí Ramanova spektrometru, má některá omezení spočívající v možnostech identifikace anorganických látek z hlediska rozsahu látek uložených v knihovně. Spektrometr není schopen (stejně jako Ramanův spektrometr) detekovat plyny, biologické vzorky, kovy, iontové soli a prvky bez kovalentní vazby [29].

Použité snímání spekter pomocí ATR techniky a konstrukce přístroje navíc neumožňují snímání kvalitnějších spekter anorganických látek. Z tohoto důvodu je úspěšnost přístroje nižší při měření sloučenin tohoto typu.

Jestliže by do úspěšné identifikace byla započtena měření, kdy přístroj změřil spektra vzorku, ale látku nemohl identifikovat, jelikož neměl srovnání s knihovnou (po uložení do knihovny by se látky staly identifikovatelnými), potom by účinnost přístroje vzrostla na cca 70 - 80% - tuto operaci však není možno provádět v terénu bez předchozích laboratorních ověření, jak je získané spektrum kvalitní a vhodné pro zařazení do knihovny. Na vlastním vyhodnocovacím software přístroje je vidět pokrok v identifikaci látek, jejichž spektrum je podobné látce z knihovny (látka je vyznačena žlutě). Dalším omezením pro terénní identifikaci vzorků je velmi omezená možnost měření vodných roztoků infračerveným spektrometrem. Pro použití této techniky naopak mluví skutečnost, že pro většinu vzorků je čas analýzy výrazně kratší než při snímání Ramanových spekter (průměrný čas snímání Ramanova spektra byl 75 sekund a infračerveného 13 sekund, což při větším počtu vzorků představuje výraznou úsporu času). Při měření stejných vzorků přes obal pomocí Ramanova spektrometru by bylo třeba, dle měření Ing. Mičánkové, ještě mnohem více času.

Po uvědomění si všech těchto skutečností je patrné, že přístroje skutečně představují v oblasti identifikace látek vynikající pomocníky, jelikož jejich úspěšnost identifikace neznámých pevných a kapalných vzorků byla 86,4 % [29].

4.5 Způsob uspořádání pokusů při identifikaci směsí látek připravených ve vialce

Pro porovnání úspěšnosti identifikace směsí Ramanovým spektrometrem byla použita stejná kritéria jako pro měření ve vialce a v obalu tj. počet správně identifikovaných vzorků, délka měření a kvalita získaného spektra (míra shody spektra s knihovnou).

Část vzorků byla analyzována na laboratorním Ramanově spektrometru, který má k dispozici chemická laboratoř Školícího střediska HZS JmK Tišnov (tento spektrometr měl v době měření knihovnu spekter se 7500 látek). Jmenovitě se jednalo o spektra č.1 - 32, ostatní spektra byla změřena na Ramanově spektrometru PS Lidická.

Při měření infračerveným spektrometrem byly měřeny kapalně směsi způsobem popsaným v kapitole 3.2. tj kapalně vzorky jako kapička na hlavici se vzorkovacím ATR, pevné vzorky pomocí Sample crusheru. Dále bylo sledováno, zda přístroje našly obě složky směsi. V případě ředění vzorku byl sledován vliv koncentrace látky ve vzorku na délku snímání spektra.

4.6 Vyhodnocení identifikace směsí organických látek

4.6.1 Směs benzín-nafta (organické kapaliny)

Tabulka 9: Směsný poměr benzínu a nafty a výsledky analýz

| č. vzorku | Látka/Směs (směsný poměr v obj.%) | Infračervený spektrometr (FTIR) | | | | | Ramanův spektrometr | | | | | Kombinace ³⁾ |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------|--|-------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|--|-------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | |
| | Benzin (100%) | 75 | č | žádná shoda | 0 | N | 1 | m | mix 3 látek (benzín 80%) | 89 | I | R |
| | Nafta (100%) | 76 | z | Kerosen (směs vyšších alkanů), další ropné látky | 100 | N | 2 | m | mix látek nafta+petrolej 59 %, nafta 5%, sklo 4%, 1% organické látky | 69 | N | F |
| 1 | benzín – nafta (75%:25%) | 78 | m | A (71%): směs alkanů (kerosen), B(18%) Ligroin (alkylbenz.+niž.alkany) | 89 | I | 5 | m | nafta 75 % | 75 | N | F |
| 2 | benzín – nafta (50%:50%) | 77 | m | A (83%): směs alkanů (kerosen), B(11%) Ligroin (alkylbenz.+niž.alkany) | 94 | I | 127 | m | benzín 69%, různé organické látky 5% | 73 | N | F |
| 3 | benzín – nafta (25%:75%) | 79 | m | Kerosen (směs vyšších alkanů), další ropné látky | 100 | N | 4 | m | Mix (nafta 5%), kerosen, petrolej 60%, sklo 3% | 68 | N | V |

Jedná se o směsi, které mají charakteristické lokální složení v závislosti na zdroji původu a přidaných aditivech.

Ramanův spektrometr směs vyhodnotil nesprávně – což může být ovlivněno jednak lokálním složením produktu a jednak faktem, že obě látky představují samy o sobě komplikované směsi a nemají výrazné spektrum.

Infračervený spektrometr na rozdíl od Ramanova spektrometru nebyl schopen porovnat s knihovnou čistý benzín, v čemž byl horší než Ramanův spektrometr. Naopak u směsi nafta-benzín vždy nabídl kombinaci lehčí a těžší destilační produkt ropy, což více odpovídalo realitě.

Použití přístrojů pro jednoznačnou identifikaci této směsi není možné, alespoň však odhalí přibližný druh a obsah látek ve směsi.

4.6.2. Směs dvou nepolárních kapalin hexan-dichlorethan

Tabulka 10: Směsný poměr nepolárních látek a výsledky analýz

| č. vzorku | Látka/Směs (směsný poměr v obj.%) | Infračervený spektrometr (FTIR) | | | | | Ramanův spektrometr | | | | | Kombinace ³⁾ |
|-----------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------|--|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---|----------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | |
| | hexan (100%) | 80 | z | hexan (nižší alkany) | 100 | I | 6 | z | hexan | 100 | I | V |
| | dichlorethan (100%) | 81 | z | 1,2-dichlorethan | 100 | F | 7 | z | 1,2-dichlorethan | 100 | F | V |
| 4 | hexan - dichlorethan (75%:25%) | 83 | č | žádná shoda | 0 | N | 8 | m | mix 3 látek 38 % 1,2-dichloreth, 50% anorg. látky | 88 | N | R |
| 5 | hexan - dichlorethan (50%:50%) | 82 | m | mix 2 komponent 69 % 1,2-dichlorethan, zbytek org. látky | 75 | F | 9 | č | žádná shoda | 0 | N | F |
| 6 | hexan - dichlorethan (25%:75%) | 84 | ž | 1,2-dichlorethan | 100 | N | 10 | z | 1,2-dichlorethan | 100 | N | F |

Jedná se o směsi dvou organických kapalin, alkanu a chlorovaného alkanu. Ramanův spektrometr vyhodnotil jen jednu složku ve směsi, navíc směs obsahující látky ve stejném objemovém poměru nevyhodnotil vůbec, takže by bylo vhodné provést potvrzující analýzu v laboratoři.

Infračervený spektrometr obdobně jako Ramanův spektrometr nebyl schopen identifikovat jednu směs (s nižším podílem chlorovaného alkanu). Na rozdíl od Ramanova spektrometru označil vždy směs nejednoznačně. Dobrá je identifikace chlorovaného alkanu oběma přístroji shodně jako 1,2-dichlorethan, vzhledem k jejich omezeným citlivostem a rozsahu měření. Obdobná směs může být např. součástí průmyslových rozpouštědel.

4.6.3. Směs ethanol-kyselina pikrová (trinitrofenol)

Tabulka 11: Směsný poměr látek ethanol- kyselina pikrová a výsledky analýz

| č. vzorku | Látka/Směs (směsný poměr v obj.%) | Infračervený spektrometr (FTIR) | | | | | Ramanův spektrometr | | | | | Kombinace ³⁾ |
|-----------|---|---------------------------------|---------------------|---|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---|----------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | |
| | ethanol (100%) | 85 | z | ethanol | 100 | I | 11 | z | ethanol | 100 | I | V |
| | kyselina pikrová (p.a.) | 86 | č | žádná shoda | 0 | N | 12 | z | kyselina pikrová | 100 | I | R |
| 7 | ethanol - kys. pik. (83,33 g/l tj. 1 g do 12 ml) | 87 | č | žádná shoda | 0 | N | 13 | m | mix 3 látek (59 % Ethanol) | 70 | N | X |
| 8 | ethanol - kys. pik. (41,67 g/l) | 88 | m | mix 2 látek 77% ethanol 4% 3-hexyn-1-ol | 80 | N | 14 | m | mix 3 látek (76 % Ethanol, 2% 2-chlor-5-nitroanilin) | 81 | N | X |
| 9 | ethanol - kys. pik. (20,88 g/l) | 89 | m | mix 2 látek 76% ethanol 16% ethylenglykol | 92 | N | 15 | m | mix 2 látek 90% ethanol 2% 2-propanol | 92 | N | X |
| 10 | ethanol - kys. pik. (10,44 g/l) | 90 | m | mix 3 látek 81% ethanol 3% 3-hexyn-1-ol, 4% 2-methyltetrahydrofuran | 88 | N | 16 | m | mix 2 látek 94% ethanol 3% denaturované alkoholové rozpouštědlo | 97 | N | X |
| | ethanol (100%) | 91 | ž | ethanol | 100 | I | 11 | z | ethanol | 100 | I | V |

Směs pevné organické látky (výbušného trinitrofenolu) a organické kapaliny - ethanolu, která byla připravena jako nasycený roztok kyseliny pikrové rozpuštěním 1 g kyseliny pikrové ve 12 ml ethanolu, tj. 83,33 g/l, a dalším ředěním nasyceného roztoku. Ramanův spektrometr vyhodnotil dominantní složku ve směsi – rozpouštědlo a jako ostatní látky nabídl nesmyslné položky.

Infračervený spektrometr nebyl schopen identifikovat kyselinu pikrovou v čistém stavu. Obdobně jako Ramanův spektrometr nebyl FTIR schopen identifikovat kontaminaci ethanolu kyselinou pikrovou, ale vždy rozpoznal, že se jedná o směs. Zajímavé bylo poslední měření ethanolu, kdy vlivem čištění ATR nástavce od stop kyseliny pikrové došlo ke změření spektra čistého ethanolu s narušeným odečtením slepého spektra na pozadí v oblasti nízkých vlnočtů – vlivem nedosušení před odečtem spektra pozadí, přístroj však bezchybně nabídl ethanol s tím, že spektrum není zcela shodné s knihovnou. Obecně se dá říci, že odečet směsi činil oběma přístrojům problémy, avšak vždy nabídl možnost, že se jedná o ethanol ve směsi. Oba přístroje sice nejsou schopny identifikovat přídavek 0,83 - 0,1 % trinitrofenolu, avšak tento přídavek již ovlivní spektra natolik, že oba přístroje neidentifikují čistý ethanol.

4.6.4. Směs polární-nepolární organická kapalina

Tabulka 12: Směsný poměr látek hexan, dichlorethan, ethanol a výsledky analýz

| č. vzorku | Látka/Směs (směsný poměr v obj.%) | Infračervený spektrometr (FTIR) | | | | | Ramanův spektrometr | | | | | Kombinace ³⁾ |
|-----------|---|---------------------------------|---------------------|---|-------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | |
| | hexan (100%) | 80 | z | hexan (nižší alkany) | 100 | I | 6 | z | hexan | 100 | I | V |
| | dichlorethan (100%) | 81 | z | 1,2-dichlorethan | 100 | F | 7 | z | 1,2-dichlorethan | 100 | F | V |
| | ethanol (100%) | 85 | z | ethanol | 100 | I | 11 | z | ethanol | 100 | I | V |
| 11 | ethanol - dichlorethan (50%:50%) | 92 | m | 51% ethanol, 39% 1,2-dichlorethan, 2% křemičitan vápenatý | 92 | I | 18 | č | žádná shoda (1,2-dichlorethan) | 0 | N | F |
| 12 | ethanol - hexan (50%:50%) | 94 | z | ethanol | 100 | F | 19 | č | žádná shoda | 0 | N | F |
| 13 | ethanol - hexan - voda (1:1:1) - těžší frakce | 95 | m | 61% ethanol, 28% voda, 2% křemičitan vápenatý | 91 | I | 20 | z | ethanol | 100 | I | F |
| 14 | ethanol - dichlorethan- voda (1:1:1) - těžší frakce | 93 | č | žádná shoda | 0 | N | 21 | z | 1,2 dichlorethan | 100 | I | R |

Připravená směs polární a nepolární organické kapaliny, které jsou spolu mísitelné. Kapaliny byly smíseny v poměru 1:1.

Ramanův spektrometr látky ve směsi nebyl schopen identifikovat. Po změření spektra směsi byl vždy přidán stejný objem vody (měření 20 a 21) aby došlo k oddělení nepolární a polární kapaliny a poté bylo měření opakováno byla změřena spodní (těžší) fáze ve vialce – přístroj pak oddělené složky směsi opět určil bez problémů.

Infračervený spektrometr také hexan ve směsi nebyl schopen identifikovat, avšak byl úspěšný s identifikací směsi ethanol : dichlorethan (1:1) oproti Ramanovu spektrometru. Zajímavé pak bylo, že infračervený spektrometr neidentifikoval dichlorethan po extrakci. Ethanol po extrakci naopak identifikoval i s určením, že došlo k naředění ethanolu vodou.

4.6.5. Směs cukr-mouka (pevná organická látka)

Tabulka 13: Směsný poměr látek mouka, rozemletý cukr krystal a výsledky analýz

| č. vzorku | Látka/Směs (směsný poměr v obj.%) | Infračervený spektrometr (FTIR) | | | | | Ramanův spektrometr | | | | | Kombinace ³⁾ |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------|---|-------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | |
| | mouka (100 %) | 96 | z | nebělená mouka | 100 | I | 149 | z | Mouka (26%) a škrob (25%) | 100 | I | V |
| | rozemletý cukr krystal (100 %) | 97 | z | moučkový cukr, sacharóza | 100 | I | 151 | z | cukr | 100 | I | V |
| 15 | směs cukr krystal mouka (50%:50%) | 98 | m | 75% Skupina A sacharóza a moučkový cukr, 4% 2-methylen-1,3-propandiol | 78 | F | 152 | m | 63% cukr, 23% mouka a škrob | 86 | I | V |
| | směs cukr krystal mouka (33%:66%) | 99 | č | žádná shoda | 0 | N | | | | | | X |
| | směs cukr krystal mouka (25%:75%) | 100 | ž | nebělená mouka | 100 | N | | | | | | F |

Připravená směs obsahovala složky, používané ve falešných „antraxových“ zásilkách, se kterými se setkávali příslušníci HZS ČR v době po obdobných útocích v USA. Látky byly smíseny v poměru 1:1. Ramanův spektrometr látky ve směsi byl schopen identifikovat.

Infračervený spektrometr nebyl schopen identifikovat mouku ve směsi cukr mouka (1:1), proto byly provedeny další dva pokusy, které vedly k zjištění, že automatický vyhodnocovací software přístroje směs s převahou mouky detekuje až od cca 75% mouky jako mouku.

I tomto případě by po použití obou přístrojů byla vhodná následná laboratorní kontrola.

4.6.6. Směs uhličitán sodný a síran sodný (pevná anorganická látka)

Tabulka 14: Směsný poměr látek uhličitán sodný, síran zinečnatý a výsledky měření

| č. vzorku | Látka/Směs (směsný poměr v obj.%) | Infračervený spektrometr (FTIR) | | | | | Ramanův spektrometr | | | | | Kombinace ³⁾ |
|-----------|---|---------------------------------|---------------------|---|-------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|--|-------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | |
| | uhličitán sodný (100%) | 005 | č | žádná shoda | 100 | I | 144 | m | 60% dusičnan sodný a litný; 25% uhličitán sodný; 6% Uhličitán strontnatý | 91 | N | R |
| | síran zinečnatý (100%) | 060 | m | směs 92% (63% ZnSO ₄ , 29% MgSO ₄ *7H ₂ O) | 63 | F | 89 | m | směs 52% epsomova sůl, 41% síran zinečnatý | 93 | N | V |
| 16 | síran zinečnatý:uhličitán sodný (50%:50%) | 105 | č | žádná shoda | 0 | N | 1R | č | žádná shoda pod čarou detergent | I | N | X |

Jedná se o měření směsi, která obsahovala složky, které by také mohly být použity ve falešných „antraxových“ zásilkách, se kterými se setkávali příslušníci HZS ČR v době po obdobných útocích v USA. Látky byly smíseny v poměru 1:1. Ramanův spektrometr s obtížemi identifikoval čisté látky i látky ve směsi. Infračervený spektrometr také neidentifikoval uhličitán sodný a směs, avšak potvrdil přítomnost síranů v kombinaci s Ramanovým spektrometrem. Následovat by měla identifikace kationtů a aniontů pomocí laboratorních metod, popřípadě rentgenofluorescenční analýza.

4.6.7. Směs pevná organická-anorganická látka

Tabulka 15: *Směs látek dusičnan sodný, bramborový škrob a výsledky analýzy*

| č. vzorku | Látka/Směs (směsný poměr v obj.%) | Infračervený spektrometr (FTIR) | | | | | Ramanův spektrometr | | | | | Kombinace ³⁾ |
|-----------|---|---------------------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | |
| | bramborový škrob (100%) | 57 | z | kukuřičný škrob | 100 | I | 111 | z | bramborový škrob | 100 | I | I |
| | dusičnan sodný (100%) | 38 | z | dusičnan sodný | 100 | I | 112 | z | dusičnan sodný | 100 | I | I |
| 17 | škrob-dusičnan sodný (50%:50%) | 101 | č | žádná shoda | 0 | N | 114 | m | 78% dusičnan sodný, 8% další látky | 87 | N | X |
| 18 | škrob-dusičnan sodný (66%:33%) | 102 | z | kukuřičný škrob | 100 | N | 115 | m | 79% dusičnan sodný, 8% další látky | 87 | N | X |
| 19 | škrob-dusičnan sodný (75%:25%) | 103 | z | kukuřičný škrob | 100 | N | 117 | č | žádná shoda | 0 | N | X |
| 20 | škrob-dusičnan sodný (25%:75%) | 104 | m | 55% škrob, 40% dusičnan sodný | 96 | i | 118 | č | žádná shoda | 0 | N | F |

Připravená směs organické látky - škrobu a anorganické látky - dusičnanu sodného simuluje např. některé drogistické přípravky, popřípadě podomácku vyrobené hořlavé směsi. Ramanův spektrometr vyhodnotil jednu složku dusičnan sodný a směs o 75% objemu škrobu nebyl směs schopen vyhodnotit vůbec. Infračervený spektrometr byl schopen poznat potenciálně více nebezpečnou směs s větším obsahem oxidovadla (dusičnanu sodného). Dále přístroj lépe našel škrob ve vzorku, kde bylo dusičnanu méně (souvisí patrně s intenzitou infračerveného spektra anorganické a organické látky).

4.6.8. Směs organická polární kapalina – ředěná vodou

Tabulka 16: Směsný poměr látek etanol, voda a výsledky měření

| č. vzorku | Látka/Směs (směsný poměr v obj.%) | Infračervený spektrometr (FTIR) | | | | | Ramanův spektrometr | | | | | Kombinace ³⁾ |
|-----------|---|---------------------------------|---------------------|---|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | |
| | ethanol (100%) | 006 | z | ethanol | 100 | i | 22 | z | ethanol | 100 | I | V |
| 21 | ethanol - voda (50%) | 106 | m | 67% ethanol; 21% voda; 2% křemičitan vápentiný | 91 | I | 23 | z | ethanol | 100 | I | V |
| 22 | ethanol - voda (33,3%) | 107 | m | 53% ethanol; 40% voda | 93 | I | 24 | z | ethanol | 100 | I | V |
| 23 | ethanol - voda (25%) | 108 | č | žádná shoda | 0 | N | 25 | z | ethanol | 100 | I | R |
| 24 | ethanol - voda (16,6%) | 109 | m | 81% voda; 1% křemičitan vápentiný | 82 | N | 26 | z | ethanol | 100 | I | R |
| 25 | ethanol - voda (12,5%) | | | | | | 27 | z | ethanol | 100 | I | R |
| 26 | ethanol - voda (8,33%) | | | | | | 28 | z | ethanol | 100 | I | R |
| 27 | ethanol - voda (6,25%) | | | | | | 29 | z | ethanol | 100 | I | R |
| 28 | ethanol - voda (5%) | | | | | | 30 | z | ethanol | 100 | I | R |
| 29 | ethanol - voda (3,33%) | | | | | | 31 | č | žádná shoda (v podtextu ethanol) | 0 | N | R |
| 30 | ethanol - voda (2,5%) | | | | | | 32 | č | žádná shoda (v podtextu ethanol) | 0 | N | R |

Směs polární organické kapaliny, která byla postupně naředěna vodou až na koncentraci, kde již software spektrometrů neurčil spolehlivě, zda směs obsahuje tuto kapalinu. V případě ethanolu to bylo v případě analýzy na Ramanově spektrometru pod koncentrací 5% objemových – přičemž došlo k prodloužení doby snímání spektra ze 7 sekund pro koncentrovaný ethanol až na 323 sekund pro 5% ethanol. Infračervený spektrometr byl schopen identifikovat ethanol ve vodném roztoku pouze do koncentrace 33,3% objemových a poté již díky naředění vodou nebyla identifikace ethanolu možná. Délka snímání infračerveného spektra se na rozdíl od Ramanova spektrometru neprodložovala v závislosti na poklesu koncentrace látky.

4.6.9. Směs organická kyselina – ředěná vodou

Tabulka 17: Směsný poměr látek kyselina octová, ředěná vodou a výsledky měření

| č. vzorku | Látka/Směs (směsný poměr v obj. %) | Infračervený spektrometr (FTIR) | | | | | Ramanův spektrometr | | | | | Kombinace ³⁾ |
|-----------|--|---------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|--|----------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | č. reportu | Barva ¹⁾ | Identifikovaná látka | Shoda s knih. (%) | Realita ²⁾ | |
| 31 | kyselina octová 96% (96%) | 113 | z | kyselina octová | 100 | I | 135 | z | kyselina octová | 100 | I | V |
| 32 | kyselina octová 96% (48%) | 110 | č | žádná shoda | 0 | N | 136 | m | 74% kyselina octová, 11% dimethylamin hydrochlorid | 86 | I | R |
| 33 | kyselina octová 96% (24%) | 111 | č | žádná shoda | 0 | N | 137 | m | 77% kyselina octová, 10% dimethylamin hydrochlorid, 2% dichlordimethylsilan | 89 | I | R |
| 34 | kyselina octová 96% (12%) | 112 | č | žádná shoda | 0 | N | 138 | m | 73% kyselina octová, 8% dimethylamin hydrochlorid | 82 | I | R |
| 35 | kyselina octová 96% (6%) | | | | | | 139 | m | 60% kyselina octová, 7% dimethylamin hydrochlorid, 1% dichlordiethylsilan | 69 | I | R |
| 36 | kyselina octová 96% (3%) | | | | | | 140 | č | žádný zápis | N | N | X |
| 37 | ocet | 115 | č | žádná shoda | 0 | N | 141 | č | žádná shoda (v podtextu k. octová) | N | N | X |
| | kyselina octová 96% (72%) | 112 | č | žádná shoda | 0 | N | | | | | | X |

Jedná se o měření směsi organické kyseliny octové, která byla postupně naředěna vodou až na koncentraci, kde již software Ramanova spektrometru nebyl schopen spolehlivě určit, že směs obsahuje kyselinu octovou. V případě kyseliny octové to bylo pod koncentrací 6% objemových při měření Ramanovým spektrometrem. Infračervený spektrometr měl problémy již po mírném naředění 96% kyseliny vodou. V tomto případě byl proveden experiment s manuálním odečítáním 60 scanů při koncentraci 48 % obj, avšak ani poté nebyl schopen infračervený spektrometr směs identifikovat.

Pro porovnání byla v práci Ing. Mičánkové změřena Ramanovým spektrometrem také vícesložková směs s kyselinou octovou - kuchyňský ocet, který má obsahovat kyselinu octovou. Patrně vlivem příměsi karamelu však nebyla kyselina octová ve vzorku identifikována jednoznačně. V případě Ramanova spektrometru docházelo k výraznému prodlužování doby měření při nižších koncentracích kyseliny z doby měření 10 s => 96 % kyselina octová až na dobu 680 s => 3 % kyselina octová.

Měření koncentrovaných a ředěných anorganických kyselin dusičné a sírové nebylo prováděno neboť infračervený spektrometr je nebyl schopen identifikovat ani v koncentrovaném stavu viz reporty č. 26 a 28, které byly provedeny s koncentrovanými kyselinami. Navíc vznikla obava z možného poškození ATR krystalu těmito koncentrovanými kyselinami.

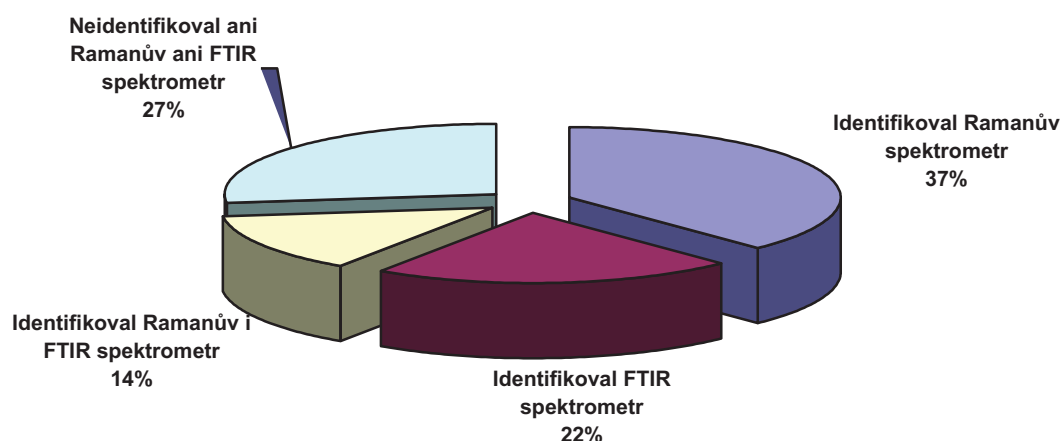
4.7. Porovnání úspěšnosti identifikace směsí mobilním Ramanovým spektrometrem a infračerveným spektrometrem.

V následující tabulce a grafu je vidět příspěvek obou přístrojů k identifikaci směsí neznámých látek. V praxi by však u většiny analýz směsí uživatel musel interpretovat výsledky opatrněji a

zvážit další potvrzující expertízy. Větší úspěšnost Ramanova spektrometru při identifikaci směsí je nadhodnocena započítáním 8 vzorků různých koncentrací ethanolu a 4 vzorků různých koncentrací koncentrace kyseliny octové do celkového počtu identifikovaných směsných vzorků (37). Na druhé straně Ramanův spektrometr prokázal i v předešlém hodnocení čistých látek větší úspěšnost než infračervený spektrometr. Z hodnocení směsí je také patrná nižší úspěšnost obou přístrojů při identifikaci směsí než při analýze čistých látek.

Tabulka 18: Porovnání úspěšnosti mobilních spektrometrů při identifikaci vzorků směsí

| | Počet vzorků | Podíl v % |
|--|--------------|-----------|
| Identifikoval jen Ramanův spektrometr | 14 | 37,84 |
| Identifikoval jen infračervený spektrometr | 8 | 21,62 |
| Identifikoval Ramanův i infračervený spektrometr | 5 | 13,51 |
| Neidentifikoval ani Ramanův ani infračervený spektrometr | 10 | 27,03 |



Graf 5: Porovnání úspěšnosti mobilních spektrometrů při identifikaci vzorků směsí

4.8. Vyhodnocení kombinovaného využití mobilního Ramanova spektrometru a infračerveného spektrometru k identifikaci připravených směsí látek

Při měření směsí se nám naopak ukazuje problém spočívající v použití těchto terénních technik bez předchozí separace vzorku zkušeným analytikem. I když oba přístroje byly schopny nějakým způsobem změřit a vyhodnotit až 27 (72,97 %) z celkového počtu 37 připravených směsí, verifikovat jsou schopny pouze 5 (13,5 %) směsí. Infračervený spektrometr poskytl informace o 13 směsích (35,13%). Ramanův spektrometr poskytl informace o 19 směsích (51,35 %). Při měření směsí je patrný vliv toho, že pro řadu látek obě techniky poskytují velmi dobře strukturovaná vibrační spektra. Velká část látek má kvalitní infračervené (IR) i Ramanovo spektrum, intenzita jednotlivých pásů se ale liší a pokud dojde k smísení více látek je směsné spektrum často nevyhodnotitelné. IR spektrometrie má intenzivnější signál pro malé polární molekuly (voda, HCl, některé soli) nebo sloučeniny s jednoduchými vazbami C-C, C-H, C-O, alifatické uhlovodíky, cukry/škrob/celulóza. Oproti tomu Ramanova spektrometrie má intenzivní

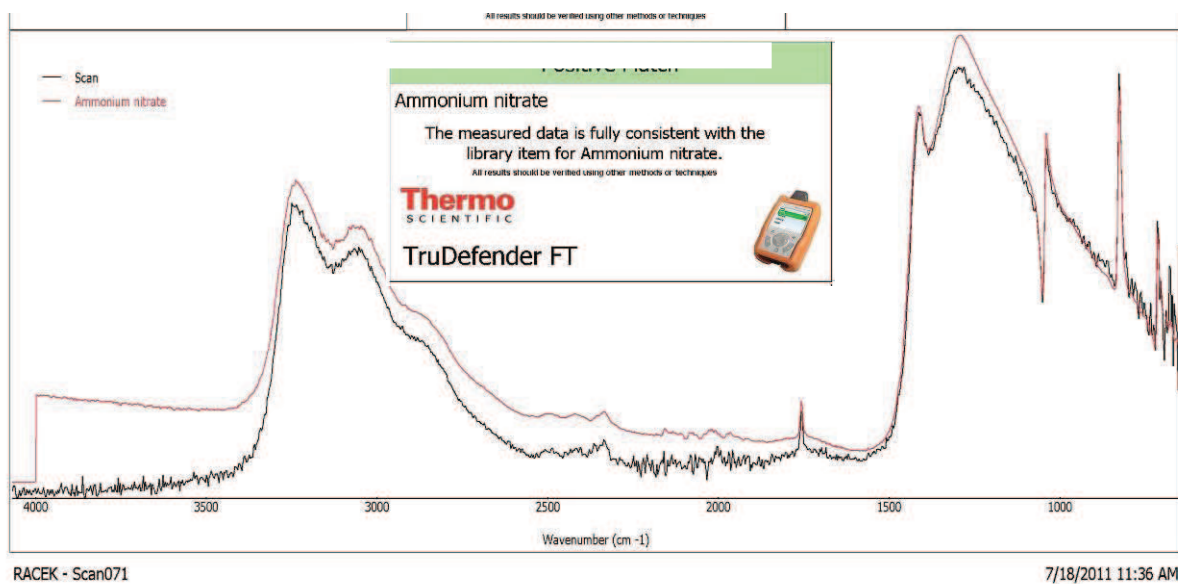
spektra červeného fosforu, síry, polyatomických anorganických sloučenin (dusičnan amonný, kyanidy, ...) a většiny organických látek také poskytuje intenzivnější spektra (benzen, fenoly, ...) [29].

Proto se také často stalo, že přístroje nenalezly obě složky směsi. V případě ředění vzorku vodou byla patrná nevýhoda infračerveného spektrometru, který nebyl schopen identifikovat již relativně vysoké koncentrace látek vlivem velmi intenzivního spektra vody. Proto i při použití kombinace obou přístrojů platí závěr vyslovený v práci kolegyně Mičánkové: „V případě nálezu neznámé látky, která by mohla ohrožovat zasahující příslušníky nebo další osoby, je proto nanejvýš vhodné, aby výsledky měření přístrojem byly ověřeny dalšími nezávislými analýzami.“ [28]

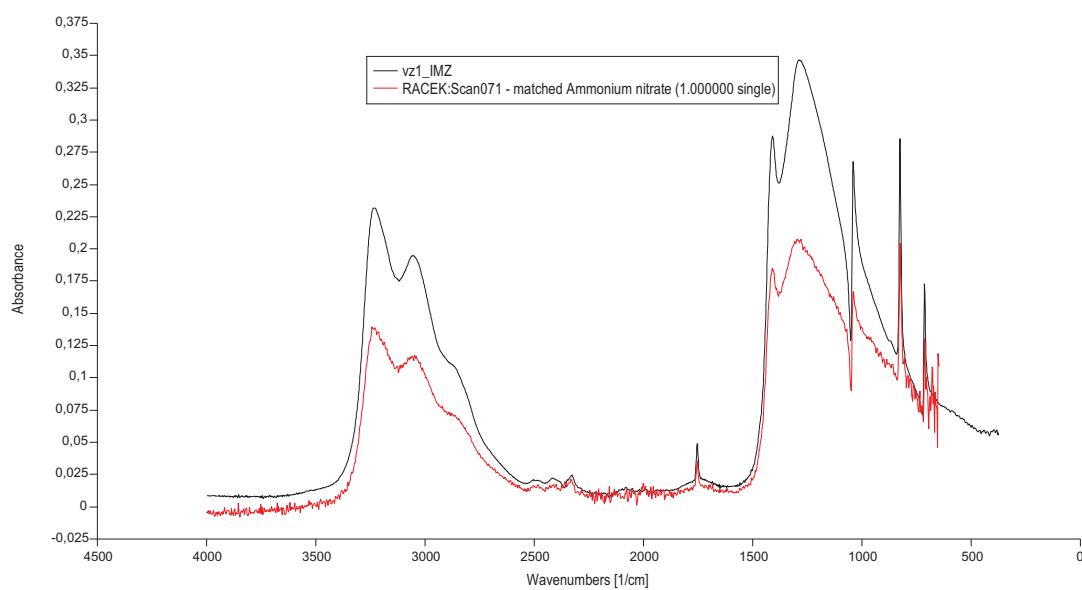
4.9. Možnost identifikace infračervených spekter knihovnou laboratorního přístroje.

Jak již bylo zmíněné, oba přístroje umožňují uživateli vyexportovat také naměřené spektrum ve formátu GRAMST[™] (přípona souboru *.spc), který otevře např. volně dostupný program Spekwin32, jenž spektrum umí uložit v obecném formátu j-camp.dx i ve formátech pro jiné spektrometry. Program je možno bezplatně používat v případě nekomerčního využívání [29, 30].

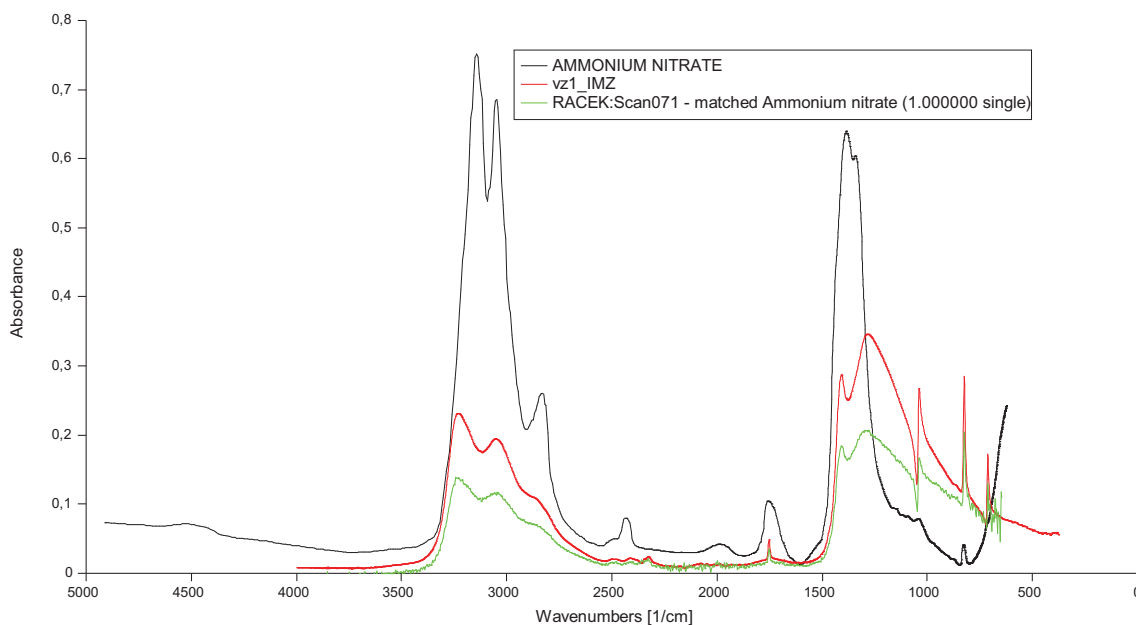
V průběhu zpracování dat k této práci bylo zjištěno, že i když mají oba přístroje stejnou příponu vyexportovaných spekter (*.spc), v případě infračerveného spektrometru je možno pracovat se spektry ve formátu v jakém jsou vyexportovány z přístroje bez převodu přes třetí programy v programu firmy Thermo-Nicolet Omnic 8. Jiné spektrometrické programy naopak konverzi vyžadují i z formátu GRAMST[™] (programy pro přístroje Perkin-Elmer a Shimadzu). Je smutnou skutečností, že i když je formát GRAMST[™] široce rozšířený jako obecný standard pro infračervená spektra, přesto není zcela kompatibilní se všemi programy. Pro porovnání je pak nutné spektra opět vhodně převádět podle potřeby univerzálním nekomerčním programem. Možnost identifikace infračervených spekter knihovnou laboratorního přístroje je rozšířenou možností identifikace u varianty infračerveného spektrometru FTi, který umožňuje odeslání změřeného spektra přímo odborné analytické laboratoři na e-mail. Na počítači s vhodným programem je pak možno vyhodnotit získaná data. V této části diplomové práce jsem se pokusil ve spolupráci s Mgr. Kukletou vyhodnotit naměřená spektra v programech Omnic 8 a Spekwin 32. Jako první bylo porovnáno infračervené spektrum dusičnanu amonného se spektrem téže látky změřené na přenosném spektrometru Bruker Alpha. Pomocí programu Spekwin 32 bylo infračervené spektrum dusičnanu amonného získané na přístroji True Defender (scan 71) nejprve porovnáno se spektrem naměřeným mobilním infračerveným spektrometrem Bruker Alpha a poté se spektrem z veřejně přístupné knihovny, získaného snímáním transmisního spektra pevné látky v njuolu [45]. Ze získaných výsledků je jasně vidět nižší citlivost ATR spekter obou přístrojů, nižší kvalita spektra přístroje TrueDefender a vliv techniky ATR na intenzitu jednotlivých částí spektra oproti transmisním metodám.



Obrázek 33: Spektrum dusičnanu amonného a jeho automatické porovnání s knihovnou mobilního přístroje

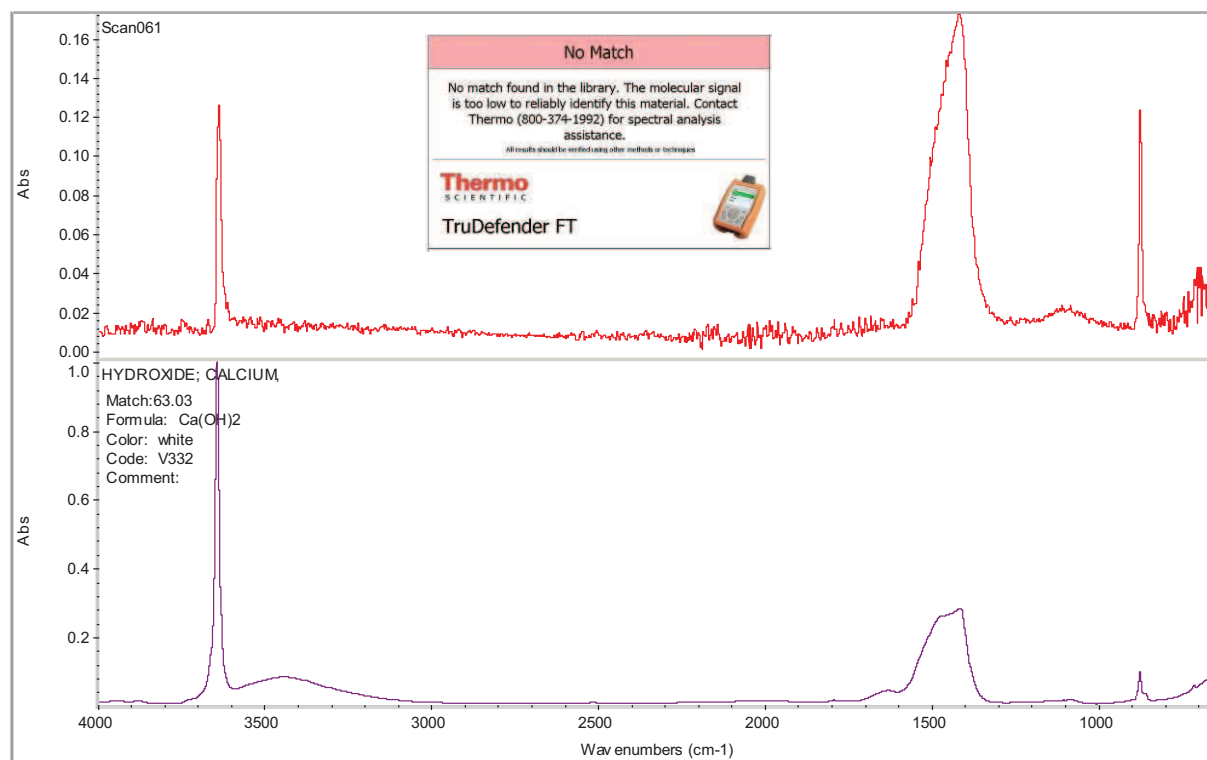


Obrázek 34: Porovnání FTIR spektra přenosného přístroje Bruker Alpha (černě) a mobilního přístroje Ahura True Defender (červeně) - spektrum NH_4NO_3 jednodrazovým ATR



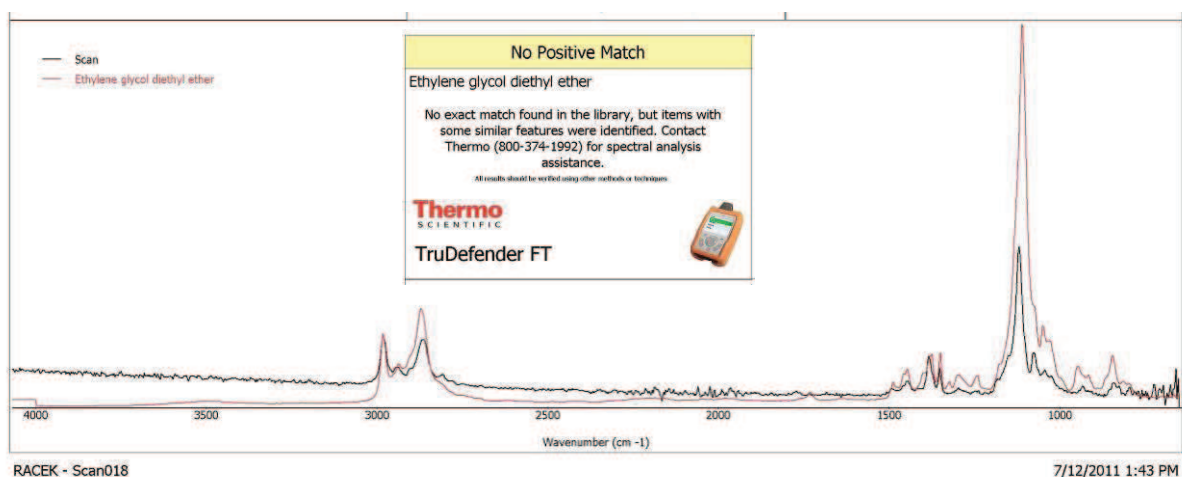
Obrázek 35: Porovnání spekter z předchozího obrázku se stejnou látkou – standardem z databáze webbook.nist.gov, technika snímání transmise v nujolu (černé spektrum)

Pomocí programu Omnic 8 a knihoven infračervených spekter bylo dále zkoumáno infračervené spektrum hydroxidu vápenatého, které nebylo přístrojem Ahura True Defender identifikováno – scan 61 a byla nalezena shoda s infračerveným spektrem hydroxidu vápenatého v knihovně laboratorního přístroje.

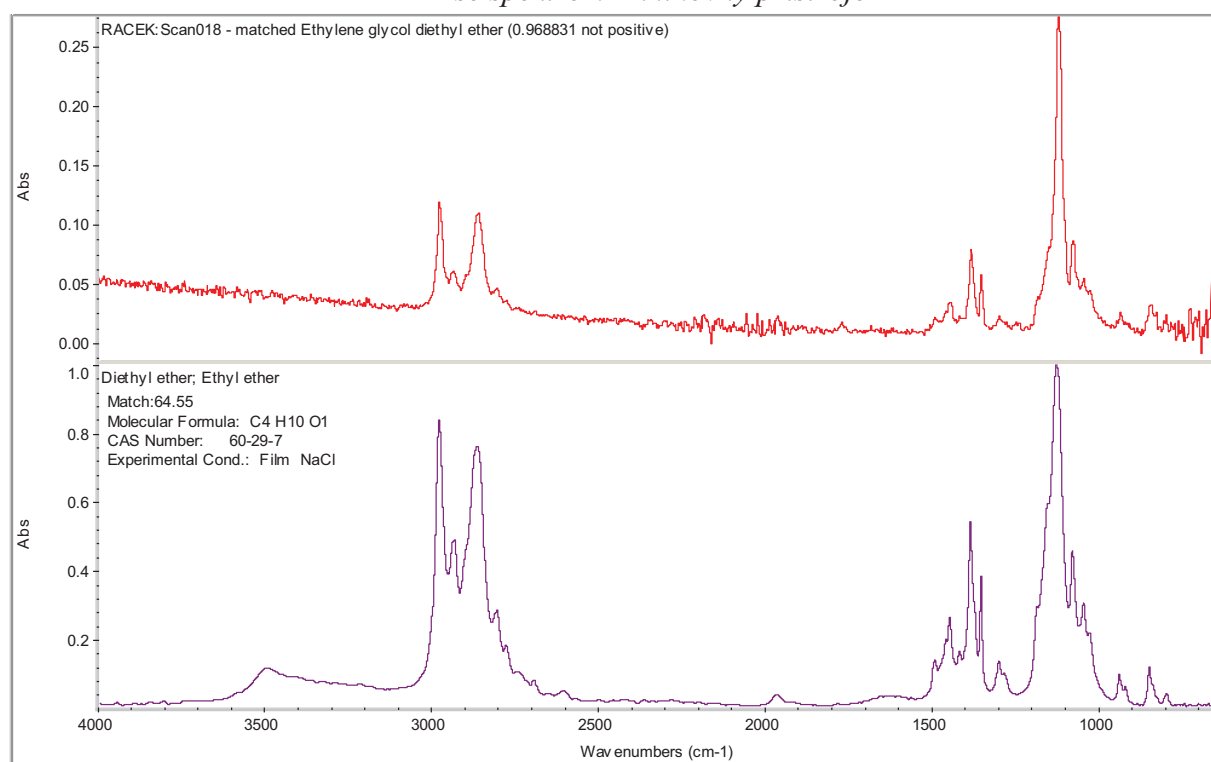


Obrázek 36: Porovnání spektra neznámé látky (nahore) s laboratorní knihovnou umožnilo neznámou látku identifikovat jako hydroxid vápenatý

Pomocí programu Omnic 8 a knihoven infračervených spekter bylo zkoumáno přístrojem Ahura True Defender nesprávně identifikované spektrum diethyletheru (scan 18) a byla nalezena podobnost se spektrem diethyletheru v knihovně laboratorního přístroje.

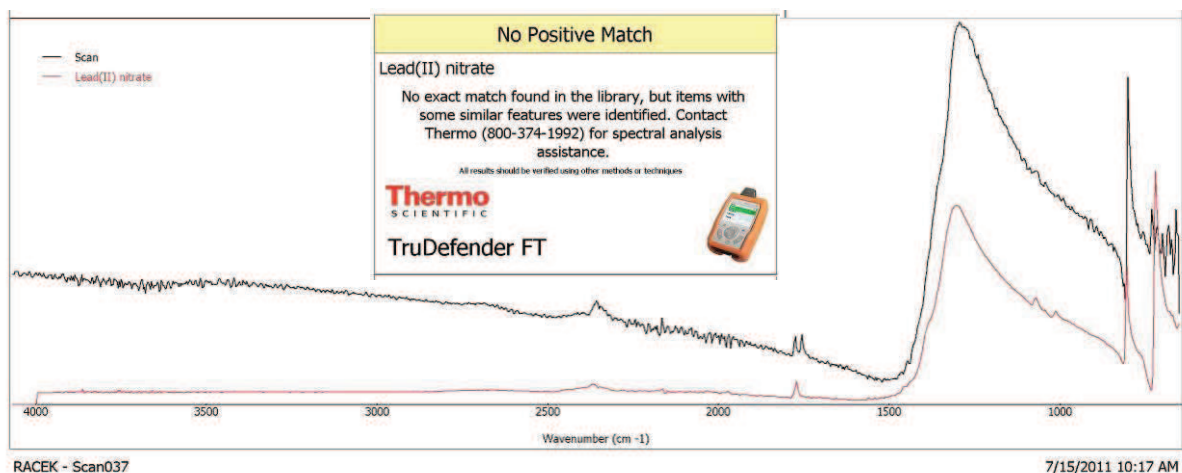


Obrázek 37: Identifikace scanu 18 jako Ethylenglykol diethyleter díky podobnosti spektra se spektrem z knihovny přístroje

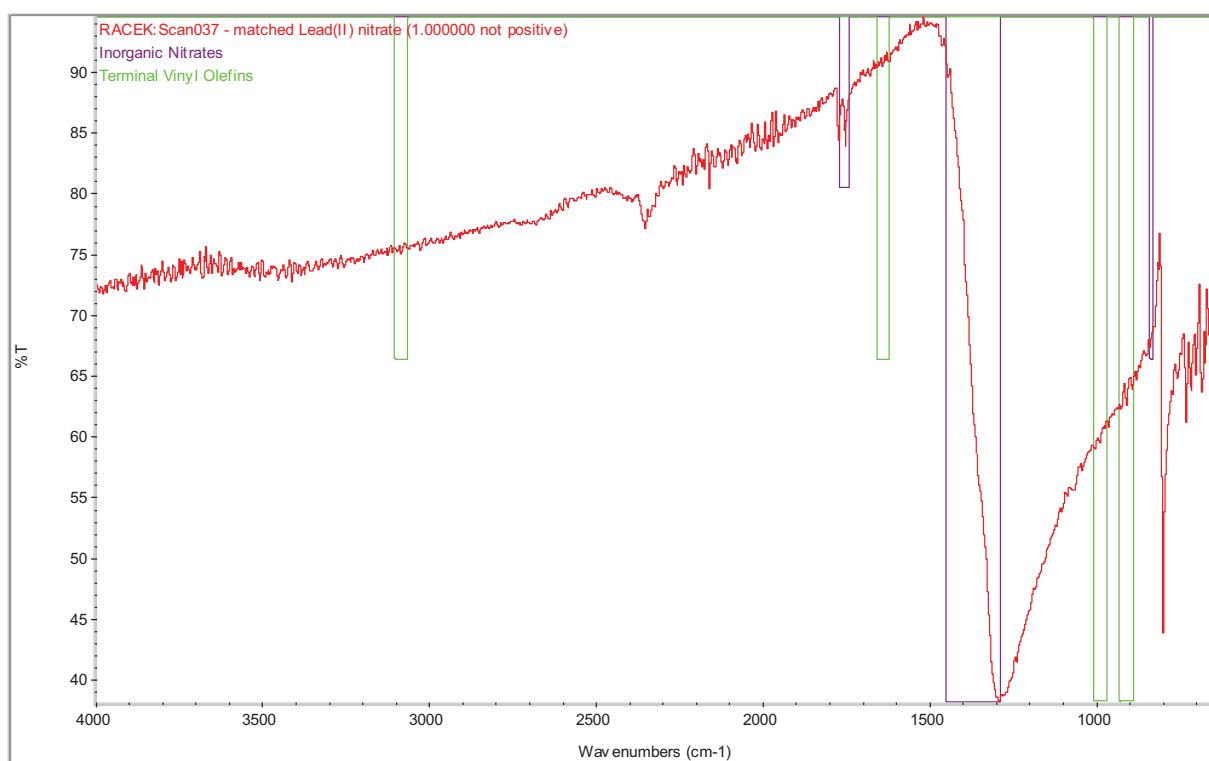


Obrázek 38: Porovnání scanu 18 s knihovnou infračervených spekter laboratorního přístroje umožnilo neznámou látku přesněji identifikovat jako diethylether

Pomocí programu Omnic 8 byla provedena interpretace spektra neznámé látky (scan 37), kterou přístroj Ahura True Defender identifikoval jako dusičnan olovnatý a jejíž spektrum v knihovně laboratorního přístroje nebylo. Výsledkem interpretace je, že látka pravděpodobně obsahuje anorganický dusičnan.



Obrázek 39: Výsledek měření dusičnanu stříbrného – nalezeno spektrum podobné látky



Obrázek 40: Interpretace spektra vzorku v software Omnic 8 potvrdila přítomnost anorganických dusičnanů

Na předcházejících příkladech byly uvedeny možnosti dalšího zkoumání spekter naměřených mobilním přístrojem pomocí programů pro laboratorní přístroje. Tímto zkoumáním je možno získat další cenné informace o struktuře analyzovaných látek, které mohou vést k jejich identifikaci. Z výsledků pokusů vyplynulo, že v případě dostupných infračervených knihoven a zkušene obsluhy lze z infračervených spekter naměřených přístrojem Ahura True Defender získat ještě celou řadu dalších informací které nejsou uvedené v reportu, nebo tyto informace upřesnit. Detailnější studium získaných spekter by mohlo být námětem další odborné práce, kterou by bylo možno v rámci metodiky využití tohoto přístroje u HZS zpracovat.

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo ověření možností identifikace neznámých látek pomocí mobilního infračerveného spektrometru True Defender a porovnání získaných informací s výsledky měření stejných vzorků a směsí pomocí Ramanova spektrometru (s využitím dat z diplomové práce Ing. Mičánkové). Prakticky bylo ověřeno, že měření oběma přístroji současně přináší zasahujícím záchranářům více informací o analyzovaném vzorku. Kombinace pozitivního výsledku u obou přístrojů verifikovala (potvrdila) přítomnost určitého typu látky u 53 % vzorků. Verifikace dvěma nezávislými metodami je vyžadována pro základní identifikaci nebezpečných látek. V případě terénního průzkumu u zásahu při možnosti měření oběma přístroji je schopna zasahující jednotka potvrdit více jak polovinu nálezů chemicky čistých látek přímo na místě zásahu a ve velmi krátkém čase.

Nevýhodou pro zasahující je nutnost manipulovat přímo s látkou při měření infračerveným spektrometrem ve srovnání se spektrometrem Ramanovým, kde může někdy dostačovat pouze identifikace látky přes obal. V případě nutnosti manipulace se vzorkem pak z hlediska přípravy vzorku k měření platí opak. Při uzavírání vzorku do vialky, která je v řadě případů je nezbytnou procedurou pro kvalitní provedení analýzy pomocí Ramanova spektrometru, je nutno manipulovat s miniaturní vialkou, kterou není vhodné kontaminovat na vnějším povrchu. Naopak lze poměrně rychle a jednoduše připravit malou část vzorku pro měření pomocí infračerveného spektrometru, neboť do nástavce infračerveného spektrometru lze dát i přebytečné množství látky a obsluha se nemusí bát kontaminace kyvetového prostoru potřísněnou vialkou jako v případě Ramanova spektrometru. Navíc po přípravě vzorku a zahájení snímání spektra u infračerveného přístroje vybaveného bezdrátovým přenosem dat odpadá další složitý proces předávání informací a dat, která mohou být odeslána bezprostředně po měření přímo osobám v týlu, kde mohou být vyhodnocována a případně dále zpracovávána. To umožňuje veliteli zásahu nebo analytikům lepší rozhodování, a také není nutno zatěžovat obsluhu přístroje, pracující většinou v ochranném oděvu, náročným odečítáním informací z displeje přístroje. Z hlediska bezpečnosti při měření neznámých látek by obsluha měla vzorek nejprve změřit Ramanovým spektrometrem, přičemž musí postupně zvyšovat energii laseru a používat automatické zpožděné zahájení měření po odstupu do bezpečné vzdálenosti, a teprve poté provést měření pomocí přítlaku FTIR spektrometrem. Při měření vzorku FTIR spektrometrem bez přítlaku není nutno pořadí měření dodržet. Dosud nebyly vypracovány metodiky pro použití přístrojů na prvotní screeningové měření na místě události, které by zahrnovaly vlastní screening pomocí těchto mobilních přístrojů, následný odběr vzorků a jejich následné vyhodnocení v týlovém prostoru zásahu, kde by bylo provedeno detailnější provedení analýz například v mobilní laboratoři HZS s možnostmi provedení analýz dalšími technikami a přístroji.

Při analýze směsí látek provedené ve druhé části práce bylo dosaženo kombinací použití obou přístrojů výrazně lepších výsledků než nasazením každého přístroje zvlášť. Byly však potvrzeny závěry Ing. Mičánkové, že pro oba přístroje představuje problém identifikace složek směsi již při procentuálních změnách koncentrace. Při měření směsi fakticky záleží na tom, která složka směsi má výraznější infračervené nebo Ramanovo spektrum, které je poté většinou identifikováno spolehlivě (bohužel pak díky své intenzitě často neumožní identifikaci další komponenty směsi). Další možnosti přístrojů jsou proto omezené – potvrdit složky směsi se podařilo jen u 13,5% směsí. Proto je třeba - pokud přístroj nemá danou směs přímo v knihovně uloženou jako komerční nebo z dřívější doby - velmi dobře zvážit věrohodnost výsledků měření. Možnosti analýzy neznámých směsí lze na základě zkušeností Ing. Mičánkové a zkušeností získaných při zpracování praktické části této práce pomocí vhodné úpravy vzorku (například rozdělením

polárních a nepochárních látek přidáním vody ke vzorku) výrazně ovlivňovat. Nevýhodou je, že v tomto případě již přístroj nemůže obsluhovat „chemicky nevzdělaný“ operátor. Pokud by neznámou směsí bylo ohroženo zdraví nebo životy osob, je důležité provést vždy následnou detailní analýzu.

Obě zařízení jsou však v první řadě určená pro „First Responders“, tedy pro velmi rychlou detekci prvními jednotkami, které přijedou na místo zásahu, a proto je jejich schopnost detekce v širokém rozsahu od potenciálních teroristických útoků bojovými chemickými látkami až po průmyslové havárie zacílena na rychlé provedení analýzy a snadnou obsluhu a jejich cílem není provádět přesné analýzy, případně analýzy složitějších směsí, kdy se již neobejdeme bez separačního kroku na začátku analýzy.

Závěrem lze poznamenat, že provedená měření nalezených látek ve sklepech budovy základní školy kombinací obou spektrometrů zvýšila množství identifikovaných látek na více než 86 %, a jak již bylo uvedeno, potvrdilo identifikaci u více než 53 %. Měřením tak byla potvrzena hypotéza Ing. Mičánkové, že oba spektrometry poskytují v prvotní fázi zásahu cenné informace zasahujícím jednotkám a kombinace Ramanovy a infračervené spektrometrie umožňuje potvrdit řadu výsledků (uznávaná konfirmační metoda) již v terénu. Pro některé vzorky také může být čas analýzy u mobilní IR spektrometrie také významně kratší než u Ramanovy spektrometrie.

Z hlediska strategického řízení zásahu si však vždy musí velitelé vyžádat další odbornou podporu a počítat se skutečností, že výsledky získané z těchto přístrojů jsou předběžné a musí být dále ověřeny, neboť tyto přístroje nejsou schopny identifikovat vysoce toxické látky v nízkých koncentracích ani spolehlivě zjistit všechny nebezpečné látky ve vzorku. Jednou z možností, jak eliminovat tuto slabinu, je využití dálkového přenosu dat, který infračervený spektrometr nabízí, a jejich další zpracování odbornou podporou. Další zárukou pro eliminaci nesprávných výsledků je dobře vyškolená obsluha. Obsluhu těchto přístrojů nyní zabezpečují zkušení technici chemické služby - příslušníci z opěrných stanic poskytujících odbornou podporu ostatním jednotkám HZS. Tito specialisté většinou v případě úniku či nálezů neznámé látky a při haváriích doprovázených rozsáhlou kontaminací úzce spolupracují s výjezdovou skupinu chemické laboratoře HZS ČR a případně s dalšími orgány státní správy a samosprávy.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Thornton Michelle V. *The History of IR Spectroscopy*, [online]. [cit. 17.4.2012]. Dostupné z WWW: <https://sites.google.com/a/sas.upenn.edu/mtho/pigments-binders-primers-and-modifiers/application-of-infrared-spectroscopy-in-paint-analysis/what-is-ir-spectroscopy-tutorial/how-is-ir-spectroscopy-used-in-paint-analysis>
- [2] HOLZBECHER Z., CHURÁČEK J. a kol., *Analytická chemie*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987, 664 s.
- [3] *Laboratoř molekulární spektroskopie - VŠCHT Praha* [online]. 2010 [cit. 2011-10-20]. Infračervená spektroskopie a její techniky. Dostupné z WWW: <<http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>>.
- [4] KÖSSLER, Ivo. *Kvantitativní infračervená spektrometrická analýza*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1970. 289 s.
- [5] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody: Učebnice základů instrumentálních analytických metod*. 1. vyd. Ostrava : Nakladatelství Pavel Klouda, 1996. 203 s. ISBN 80-902-1550-5.
- [6] http://www.vscht.cz/ktk/www_324/lab/texty/ana/IC.pdf 23.9.2011, [cit. 2011-12-05].
- [7] KROFTA, Jiří et al. *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II*. 6. přepr. vyd. Praha : VŠCHT, 2001. 9 s. ISBN 80-708-0451-3.
- [8] Chad L. Landrie, *Using the GLADiATR™ Attenuated Total Reflectance (ATR) FT-IR Accessory*, [online]. [cit. 18.4.2012]. Dostupné z WWW: http://www.uic.edu/classes/chem/clandrie/orgolabs/filessharing/filessharing_files/ATR_GLADiATR.pdf
- [9] LINHART P. a ČAPOUN T., *Systém chemického průzkumu a laboratorní kontroly v HZS ČR*, Praha: MV-GŘ HZS ČR 2005. 88 s. ISBN 80-86640-54-X
- [10] ČAPOUN, T. Nový plynový analyzátor ve vybavení jednotek HZS. *112*, 2009, roč. VIII, č. 4, s. 20.
- [11] ČAPOUN, T. a KRYKORKOVÁ, J. Testování nového detektoru plynů GDA 2. *Informační zpravodaj MV – GŘ HZS ČR, Institutu ochrany obyvatelstva*, 2008, roč. 19, č. 1, s. 5.
- [12] ČAPOUN, T. Vybavení jednotek HZS novým analyzátozem plynů GDA-2. *Sborník přednášek z XVIII. mezinárodního semináře o separační chemii a analýze toxických látek*. Lázně Bohdaneč: MV – GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2009, B.1.

- [13] ČAPOUN, T., KRYKORKOVÁ, J., ULBRICH, J. a KALA, D. *Nová souprava pro výcvik s prostředky chemického průzkumu Hasičského záchranného sboru. The Science for Population Protection*, 2010, roč. 2, č. 1, s.19.
- [14] ČAPOUN, T., MATĚJKA, J.: Ramanův spektrometr. *Časopis* 112, 2007, č. 2, s. 24-25. ISSN: 1213-7057.
- [15] ČAPOUN, T. a KRYKORKOVÁ, J. Terénní identifikace látek přenosným Ramanovým spektrometrem. *Sborník přednášek 17. celostátního semináře o separační chemii a analýze toxických látek*. Lázně Bohdaneč: MV – GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2007, B.1.
- [16] JEHLIČKA, J., VÍTEK, P., EDWARDS, H.G.M., HEAGRAVES, M. a ČAPOUN, T. Application of portable Raman instruments for fast and nondestructive detection of minerals on outcrops. *Spectrochimica Acta Part A*, 2009, roč. 73, č. 3, s. 410-419.
- [17] *Thermo Scientific* [online]. 2010 [cit. 2011-10-16]. Thermo Scientific TruDefender FTG. Dostupné z WWW: <http://www.ahurascientific.com/download/pdf/TruDefender_FTG_specsheets_TMO_lowres_1_31_11.pdf>.
- [18] *RMI* [online]. [cit. 2011-10-16]. TRUE DEFENDER BROCHURE. Dostupné z WWW: <http://www.rmi.cz/editor/image/vyroba_produkty/1_165738_TrueDefender%20FT%20Brochure%20FTBR01_013008.pdf>.
- [19] *Thermo Scientific* [online]. 2010 [cit. 2011-10-16]. Thermo Scientific TruDefender FT and TruDefender FTi. Dostupné z WWW: <http://www.ahurascientific.com/download/pdf/TruDefender_FT_SpecSheet_TMO_5_18_11.pdf>.
- [20] *Bruker Optics* [online]. 2011 [cit. 2011-11-29]. Mobile - IR. Dostupné z WWW: <http://www.egeria-group.com/theme/UploadFiles/Mobile_IR_Flyer_EN_Bdal_Leipzig.pdf>.
- [21] *Interspectrum* [online]. 2011 [cit. 2011-11-29]. Portable FTIR/FT-NIR spectrometer Interspec 300-X . Dostupné z WWW: <<http://www.interspectrum.ee/300-x.html>>.
- [22] *Smiths Detection* [online]. 28.11.2011 [cit. 2011-11-29]. HazMatID Ranger. Dostupné z WWW: <http://www.smithsdetection.com/hazmatid_ranger.php>.
- [23] *Agilent* [online]. 2011 [cit. 2011-11-29]. Agilent 4100 Exoscan FTIR. Dostupné z WWW:<http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/5990-8097EN_4100-Exoscan-FTIR-Brochure.pdf>.

- [24] MUKHOPADHYAY, Rajendrani. Portable FTIR spectrometers get moving. *Analytical Chemistry* [online]. 2004, 76 (19), 369A - 372A [cit. 2011-11-29]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ac041652z>
- [25] OPEKAR, František. *Senzory*. Praha : VŠCHT, 2007. Senzory plyných látek, s. 186-202. Dostupné z WWW: <<http://www.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/senzory.pdf>>. ISBN 978-80-86238-20-3.
- [26] *Bruker* [online]. 2011 [cit. 2011-11-29]. Scanning infrared gas imaging system SIGIS 2. Dostupné z WWW: http://www.sigmaelectrooptics.com/downloads/SIGIS_Flyer_English.pdf>.>.
- [27] Materiály firmy RMI, s.r.o. (Stručný návod k obsluze přenosného TruDefender FT IR spektrometru)
- [28] MIČÁNKOVÁ, HELENA.: Využití Ramanovy spektrometrie jednotkami Hasičského záchranného sboru: Diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 65 s. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
- [29] *Safety News No. 2* [online]. 2008 [cit. 2010-07-21]. Dostupné z WWW: <http://www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_153.pdf>.
- [30] Dr. Friedrich Menges: Spekwin32 Software for optical spectroscopy, Berchtesgaden 2011, http://www.effemm2.de/spekwin/index_en.html, staženo 30.5.2011
- [31] ČAPOUN T. - KRYKORKOVÁ, J.: Některé prostředky detekce a stanovení nebezpečných látek využitelné v podmínkách HZS ČR. In: Informační zpravodaj MV - GŘ HZS ČR, Institutu ochrany obyvatelstva, 13, č.1, L. Bohdaneč 2002, s. 41.
- [32] Koncepce chemické služby Hasičského záchranného sboru České republiky Praha: MV-GŘ HZS ČR 2005.44 s. ISBN 80-86640-40-X
- [33] Požární ochrana 2005 : sborník přednášek / [editor Michail Šenovský ; kolektiv autorů]. - 1. vyd. - Ostrava : Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2005. - ISBN 80-86634-66-3. - s. 456-464
- [34] AHURA CORPORATION: First Defender User Manual, 110-00001-05, Rev E, <http://d1hazmat.com/hazmat%20meters/AhuraUserManual.pdf>, staženo 30.5.2011
- [35] NIST WebBook Chemie: IR spektrum látky amonium nitrate, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C6484522&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>, staženo 20.4.2012

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|----------|---|
| B-agens | Choroboplodné biologické látky nazývané B-agens jsou živé mikroorganismy nebo toxiny k vyvolání onemocnění nebo úmrtí osob, zvířat nebo rostlin |
| BOL | Bojové otravné látky |
| CO ČR | Civilní ochrana Československé republiky (před rokem 1989) |
| DDT | Dichlordifenyiltrichlormethylmethan |
| FT IR | Mobilní spektrometr True Defender |
| FT | Fourierova transformace |
| FD | First Defender (první obránce) |
| G | Látky s pozitivní detekcí v kladném módu (nervově paralytické otravné látky) |
| GF | Šedé filtry |
| H | Látky s pozitivní detekcí v záporném módu (zpuchýřující otravné látky) |
| HAZCAT | Chemická identifikační souprava |
| HZS ČR | Hasičský záchranný sbor České republiky |
| IMKOP | Imitanty kontaminovaného prostředí |
| IF | Interferenční filtr |
| IZS | Integrovaný záchranný systém |
| K | Kyveta |
| KOPIS | Krajské operační informační středisko |
| MU | Mimořádná událost |
| NL | Nebezpečná látka |
| NMR | Spektroskopie nukleární magnetické resonance, Nuclear magnetic resonance (spectroscopy) |
| NIR | Spektrometrie v blízké infračervené oblasti („near-infrared spectrometry“) |
| NF | Nodge filtr |
| O | Objektiv |
| PET | Polyethylentereftalát |
| PCB | Polychlorované bifenyly - skupina látek vznikajících chlorací bifenyly |
| T | Jiné toxické látky |
| UV – VIS | Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti |
| VZ | Velitel zásahu |

8 SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ

| | |
|------------|--|
| Obrázek 1 | Spektrum elektromagnetického záření |
| Obrázek 2 | Potenciálová křivka harmonického (A) a aharmonického (B) oscilátor |
| Obrázek 3 | Vibrační módy molekuly oxidu uhličitého (A) a vody (B), ν_s - symetrické, ν_{as} – asymetrické valenční vibrace, σ –deformační vibrace, znaménka v kroužku vyznačují vibraci nad a pod rovinou nákresny, Jemná rotační struktura vibračního pásu plynného methanu (C) |
| Obrázek 4 | Detektor hořlavých plynů a par PD-6(A), Fotoionizační detektor DL-101 (B) |
| Obrázek 5 | Fotoionizační detektor MiniRAE 2000 |
| Obrázek 6 | Multidetektor GAS Alert Micro 5 PID |
| Obrázek 7 | Multimonitor plynů QRAE Plus |
| Obrázek 8 | Multidetektor plynů MX21 Plus |
| Obrázek 9 | Detektor bojových otravných látek ICAD |
| Obrázek 10 | Infračervený analyzátor plynů MIRAN |
| Obrázek 11 | Čipový měřicí systém Dräger CMS |
| Obrázek 12 | Explozimetr Oldham EX2000 |
| Obrázek 13 | Přenosný digitální plynový chromatograf Voyager |
| Obrázek 14 | Multikomponentní plynový FTIR analyzátor Gasmet DX-4000 |
| Obrázek 15 | Mobilní hmotnostní spektrometr EM 640 |
| Obrázek 16 | Přenosný plynový chromatograf s hmotnostním detektorem Hapsite |
| Obrázek 17 | Detektor pro rychlou identifikaci a výstrahu RAID-1 |
| Obrázek 18 | Přenosný detektor nebezpečných plynů a BOL GDA 2 |
| Obrázek 19 | Přenosný Ramanův spektrometr First Defendr |
| Obrázek 20 | Přenosný obilní analyzátor FT IR |
| Obrázek 21 | Přenosný mobilní analyzátor FTG |
| Obrázek 22 | HazMatiD Ranger |
| Obrázek 23 | Princip činnosti LIDAR |
| Obrázek 24 | Systém SIGIS 2 a vizualizace místa úniku amoniaku |
| Obrázek 25 | Souprava spektrometr TrueDefender FT |
| Obrázek 26 | Přenosný spektrometr TrueDefender FT pohled zepředu |
| Obrázek 27 | Přenosný spektrometr TrueDefender FT pohled zezadu |
| Obrázek 28 | Sample crusher – přítlačný mechanismus na vzorky pro zajištění homogenního tlaku a získání lepšího spektra |
| Obrázek 29 | Komunikace přístroje s uživatelem při snímání kontrolního spektra pozadí |
| Obrázek 30 | Zobrazení výsledku měření |
| Obrázek 31 | Ukázka naměřeného spektra |
| Obrázek 32 | Měření pomocí přítlačného nástavce a ukázka přehledu měření v přístroji |
| Obrázek 33 | Spektrum dusičnanu amonného a jeho automatické srovnání s knihovnou mobilního přístroje |
| Obrázek 34 | Porovnání FTIR spektra přenosného přístroje Bruker Alpha (černě) a mobilního přístroje Ahura True Defender (červeně)- spektrum NH_4NO_3 jednodrazový ATR |
| Obrázek 35 | Porovnání spekter z předchozího obrázku se stejnou látkou – standardem z databáze webbook.nist.gov, technika snímání v njuolu (černé spektrum) |

| | |
|-------------|--|
| Obrázek 36 | Porovnání spektra neznámé látky (nahore) s laboratorní knihovnou umožnilo neznámou látku identifikovat jako hydroxid vápenatý |
| Obrázek 37 | Identifikace scanu 18 jako Ethylenglykol diethylether díky podobnosti spektra se spektrem z knihovny přístroje |
| Obrázek 38 | Porovnání scanu 18 s knihovnou infračervených spekter přístroje umožnilo neznámou látku přesněji identifikovat jako diethylether |
| Obrázek 39 | Výsledek měření dusičnanu stříbrného – nalezeno spektrum podobné látky |
| Obrázek 40 | Interpretace spektra vzorku v software Omnic 8 potvrdila přítomnost anorganických dusičnanů |
| Tabulka 1: | Rozsahy vlnočtů absorpčních pásů běžných skupin v IR spektru |
| Tabulka 2: | Přehled některých látek detekovaných GDA 2 |
| Tabulka 3: | Výsledky měření vzorků přístrojem, True Defender |
| Tabulka 4: | Přehled provedených měření a úspěšnosti měření vzorků |
| Tabulka 5 : | Úspěšnost měření vzorků |
| Tabulka 6: | Rychlost měření vzorků a kvalita získaných spekter |
| Tabulka 7: | Porovnání identifikace látek mobilním Ramanovým a infračerveným spektrometrem |
| Tabulka 8: | Porovnání úspěšnosti mobilních spektrometrů při identifikaci vzorků |
| Tabulka 9: | Směsný poměr benzínu a nafty a výsledky analýz |
| Tabulka 10: | Směsný poměr nepolárních látek a výsledky analýz |
| Tabulka 11: | Směsný poměr látek etanol- kyselina pikrová a výsledky analýz |
| Tabulka 12: | Směsný poměr látek hexan, dichlorethan, ethanol a výsledky měření |
| Tabulka 13: | Směsný poměr látek mouka, rozemletý cukr krystal a výsledky analýz |
| Tabulka 14: | Směsný poměr látek uhličitan sodný, síran zinečnatý a výsledky měření |
| Tabulka 15: | Směs látek dusičnan sodný, bramborový škrob a výsledky analýzy |
| Tabulka 16: | Směsný poměr látek ethanol, voda a výsledky měření |
| Tabulka 17: | Směsný poměr látek kyselina octová, ředěná vodou a výsledky měření |
| Tabulka 18: | Porovnání úspěšnosti mobilních spektrometrů při identifikaci směsí |
| Graf 1: | Porovnání úspěšnosti měření vzorků |
| Graf 2: | Porovnání rychlosti měření vzorků (sekundy) |
| Graf 3: | Porovnání kvality naměřených spekter při měření vzorků |
| Graf 4: | Porovnání úspěšnosti mobilních spektrometrů při identifikaci vzorků |
| Graf 5: | Porovnání úspěšnosti mobilních spektrometrů při identifikaci směsí |